



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

LIBRARIES



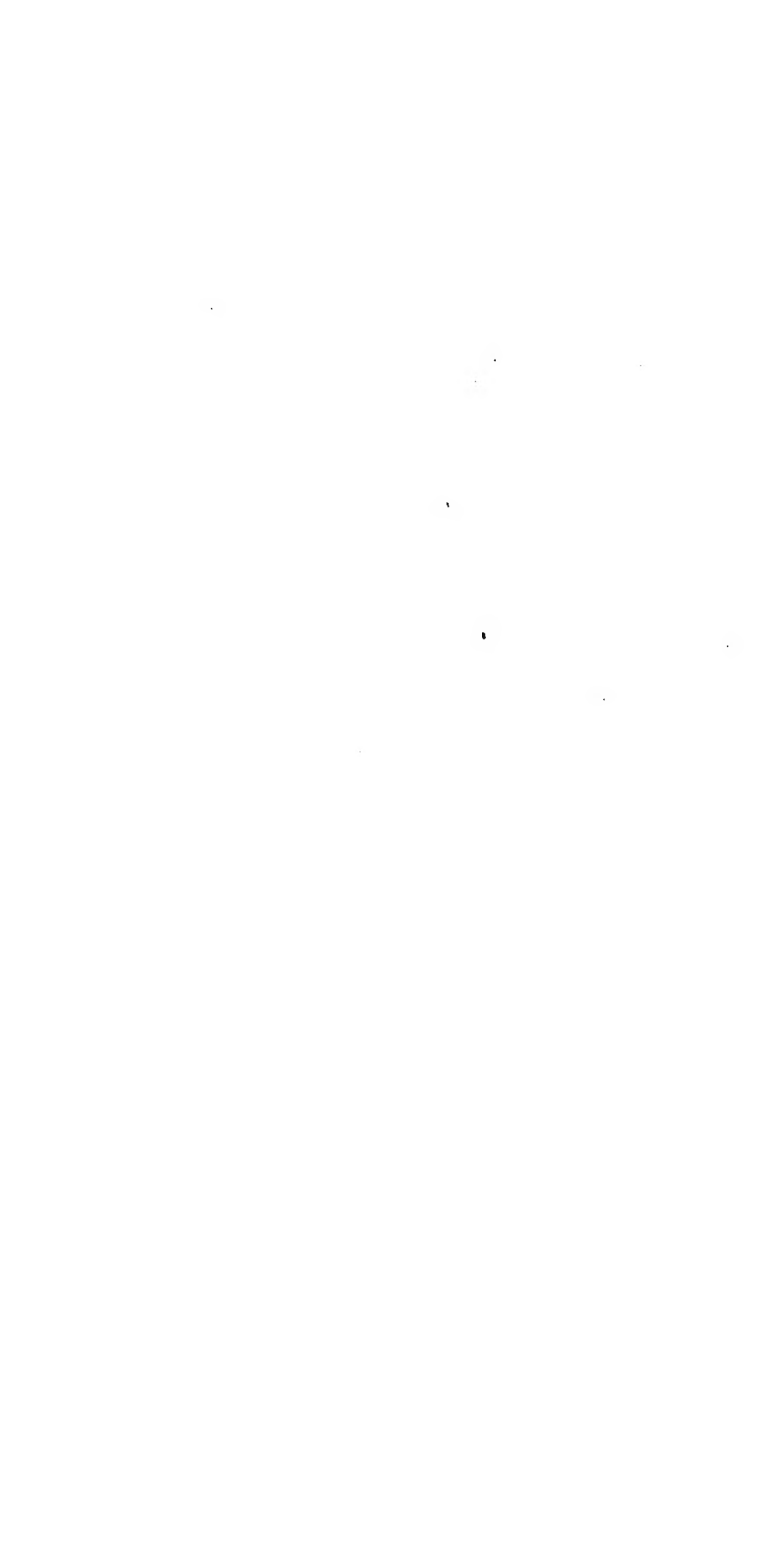
06643 3











Jahresbericht
über die Fortschritte
der
reinen, pharmaceutischen und technischen
CHEMIE,
Physik und Krystallkunde.

B e r i c h t
über die
Fortschritte der Chemie und verwandter Theile
anderer Wissenschaften.

Für 1888.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1891.

Jahresbericht
über die Fortschritte der
C H E M I E
und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter Mitwirkung von

O. T. Christensen, A. Elsas, W. Fahrion, A. Fock,
C. Hell, A. Kehler, F. W. Küster, C. Laar, E. Ludwig,
F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1888.

Erster Theil.

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie
organische Chemie bis Säuren der Fettreihe incl.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1891. w.

-7837-



Alle Rechte vorbehalten.

NYW
1892
MAR 1

Für den vorliegenden ersten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Zusammenstellung der Literatur von Professor Fittica;

Die allgemeine und physikalische Chemie von Professor Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Dr. Fock (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

Die anorganische Chemie von Professor Hell;

Die organische Chemie von Dr. Christensen (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure, Kohlenwasserstoffe, Halogen- und Nitroverbindungen), Dr. Küster (Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Sonne (Alkohole, Phenole), Dr. Schmidt (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Dr. Kehrler (Säuren der Fettreihe).

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Seite

Theorie der Krystallstructur; Molekularbeschaffenheit von Krystallen .	1
Dispersion bei Krystallen; Verhalten von Krystallaxen; Messung von Axenwinkeln	2

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Chemie: Beziehungen zum Staate, Grundlehren, Zeitschriften	3
Grundlagen der Chemie; theoretische Chemie; mathematische Chemie	4
Alchymisten; alchymistische Studien: Arsen, Gold, künstliche Edelsteine	5
Periodisches Gesetz	6
Periodisches Gesetz für Metalle; Alloisomerie	7
Chemische Anziehung als elektrischer Zug	8
Chemische Energie und elektrische Polarität	9
Wirkungssphäre der chemischen Affinität	10
Verwandtschaft der Schwermetalle zum Schwefel	11
Verwandtschaftsreihen in der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe	12
Verwandtschaftstabelle (von Schwermetallen gegen Schwefel) . . .	13, 14
Scheidung der Schwermetalle durch die Sulfide (unvollständige Fällung)	15
Nitrirungsproceß des Benzols (Massenwirkung)	16, 17
Nitrirungsproceß des Benzols: Bildung von m-Dinitro- und Trinitrobenzol	18
Nitrirungsproceß des Benzols: Anfangsgeschwindigkeit	20
Nitrirungsproceß des Benzols: Bildung von Mononitrobenzol	21
Gleichungen für den Nitrirungsproceß des Benzols	22
Massenwirkung: Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin	23
Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin: Reaktionsgeschwindigkeit .	24
Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin durch Dimethylanilin . . .	25
Bildung von Atropin durch verschiedene Basen: Geschwindigkeitsconstante	26

	Seite
Zustandsänderungen; Chemisches Gleichgewicht	27
Chemisches Gleichgewicht: Bildung und Zersetzung von Estern	28
Zersetzung von Essigsäure-Amyläther: Geschwindigkeit der Zersetzung	29
Chemisches Gleichgewicht: Verbindungen von Amylen mit Essigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure	30
Chemisches Gleichgewicht: Verhalten von Dichloressigsäure gegen Di- chloressigsäure-Amyläther	31
Bildung von Molekülverbindungen; Verhalten von Essigsäure gegen Amylacetat	32
Gleichgewichtszustand und das Guldberg-Waage'sche Gesetz	33
Bildung von Säureamiden aus Ester und Ammoniak	34
Bildung von Estern aus Säureamiden und Alkohol	35
Bildung von Essigäther aus Acetamid und Alkohol	36
Bildung von Acetamid aus Essigäther und Ammoniak	37
Bildung von Essigsäure-Aethyl- und -Methyläther	38
Allgemeine Reaction bei der Einwirkung von Alkoholen auf Amide . .	39
Esterbildung aus Acet-, Propion-, Butyramid mit Aethyl-, Propyl-, Iso- butylalkohol	40
Esterbildung aus Isobutyramid; Esterbildung und Molekulargewicht . .	41
Bildung von Verbindungen durch Capillarwirkung	42
Katalyse von Metallen gegen Knallgas	43
Occlusion von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Luft durch Palla- dium	44
Occlusion von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Luft durch Platin .	45
Chemische Dynamik: Oxydations- und Reductionsvorgänge	46
Reactionsvorgang bei der Einwirkung von Bromsäure auf Jodwasser- stoff	47
Reactionsbeschleunigung bei der Einwirkung von Bromsäure auf Jod- wasserstoff	48
Reaktionsdauer bei der Einwirkung von Chromsäure auf Jodwasserstoff	49
Beschleunigung der Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff durch Eisensalze	50
Wirkung von Chloriden und Bromiden auf die Reaction zwischen Brom- säure und Jodwasserstoff	51
Chemische Dynamik: Beschleunigende und verzögernde Wirkungen . .	52
Wirkung anorganischer Säuren auf die Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff	53
Chemische Dynamik: Einwirkung von Jodwasserstoff auf Eisenoxyd- salze	54
Chemische Dynamik: Reaction zwischen Jodwasserstoff und Jodsäure	55
Chemische Dynamik: Reaction zwischen Jodwasserstoff und Chlorsäure, zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure	56
Einfluss von Neutralsalzen bei chemischen Reactionen	57
Inversion von Rohrzucker mit Salzsäure: Einfluss von Salzen	58
Versifungsgeschwindigkeit von Essigäther: Einfluss von Salzen . . .	59
Einfluss der Temperatur auf die Rohrzuckerinversion und auf die Verseifung von Estern	60
Zeitdauer der Reaction zwischen Ueberjodsäure und Schwefligsäure .	61
Geschwindigkeit der Umwandlung von Meta- in Orthophosphorsäure .	62

Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Säuren auf Kalkspath, bei der Oxydation von Weinsäure	63
Wirkung von Licht, von Manganaulfat bei der Oxydation von Weinsäure	64
Erklärung des sogenannten „toten Reaktionsraumes“	65
Erklärung des sogenannten „toten Reaktionsraumes“: Wirkung des Glases; Fluß fester Körper	66
Bildung von Verbindungen, von Umsetzungen durch Druck	67
Einfluß der Temperatur auf die Umsetzung fester Körper	68
Einfluß von Wasser auf die Verbindung fester Körper; Untersuchung über den Metallglanz	69
Untersuchung allmählicher chemischer Aenderung im Gegensatz zu plötzlicher Zersetzung	70
Geschwindigkeit der Zersetzung von Ammoniak durch Bromwasser	71
Tabelle der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ammoniak durch Brom	72
Classification der Elemente. Untersuchung, ob Chlor ein Element oder nicht	73
Elastische Nachwirkung bei Silber, Gold, Glas, Kupfer, Platin; Molekularkräfte	74
Molekularzustand des gelösten Jods	75
Molekulararbeit organischer Verbindungen	76
Tabelle der Molekulararbeit von Estern und Kohlenwasserstoffen	77
Hypothese der Valenz. — Valenz, erörtert an Molekülverbindungen	78
Valenz: Vierwerthigkeit des Sauerstoffs	79
Valenz, Werth (Validity), „rückständige“ Affinität (residual affinity)	80
Polyvalenz des Sauerstoffs, von Chlor	81
Valenz des Schwefels, Constitution von Sulfidverbindungen	82
Valenz des Bors (Bor ist nicht fünfwerthig)	83
Basicität der Säuren, Erkennung durch die elektrische Leitfähigkeit	84
Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten; Abhandlung über die Prout'sche Hypothese. Definition von chemischem Atom (resp. Element)	85
Atomtheorie, Begriff der Kraft	86
Lagerung der Atome im Raume	87
Configuration von Kohlenstoffverbindungen (van't Hoff-Wieland'sche Hypothese)	88
Constitution der isomeren Benzoldioxime	89
Darstellung und Eigenschaften von α - und β -Diacetyldiphenylglyoxim	90
Darstellung und Eigenschaften von α - und β -Dipropionyl-, α - und β -Diisobutyryldiphenylglyoxim	91
Structuridentität von α - und β -Benzildioxim	92
Darstellung und Eigenschaften von Benzildioximanhydrid; Verhalten von α - und β -Benzildioxim gegen Schwefelsäure	93
Lagerung der Atome im Raume bei einigen Stilbenderivaten	94
Isomerie von α - und β -Desoxybenzoinpinakon	95
Darstellung und Eigenschaften von plansymmetrischem und axialsymmetrischem Tolandichlorid	96
Molekulargröße von Tolanhexachlorid; logarithmisches Gesetz der Atomgewichte	97

	Seite
Bestimmung des Atomgewichts von Sauerstoff	98
Verbrennung von Wasserstoff aus Palladiumwasserstoff	99
Bestimmung des Atomgewichts von Wasserstoff	100
Bestimmung des Atomgewichts von Sauerstoff	101
Bestimmung des Atomgewichts von Zink	102
Oxydation von Zink zur Atomgewichtsbestimmung	103
Atomgewichtsbestimmung von Zink; Dissociation bezw. Reduction von Zinkoxyd	104
Bestimmung des Atomgewichts von Kupfer	105
Bestimmung des Atomgewichts von Zinn durch Oxydation des Metalls	106
Bestimmung des Atomgewichts von Zinn durch Elektrolyse von Zinn- salzen	107
Bestimmung des Atomgewichts von Zinn durch Umwandlung in Sulfid	108
Atomgewicht des Goldes; Eigenschaften von Kaliumgoldbromid	109
Bestimmung des Atomgewichts von Platin	110
Bestimmung des Atomgewichts von Osmium	111
Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult	112
Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult	113, 114
Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung (nach Raoult), Beschreibung des Apparates	115, 116
Molekulargewicht von salpetriger Säure und Untersalpetersäure	117
Molekulargewichtsbestimmung von Ameisensäureestern, Essigsäure, Benzol, Paraldehyd nach Raoult	118
Molekulargewichtsbestimmung von Acetoxin, von Kohlenhydraten nach Raoult	119
Molekulargewichtsbestimmung von Dextrose, Rohr-, Invert-, Milch- zucker, Maltose, Arabinose nach Raoult	120
Molekulargewichtsbestimmung von Raffinose, Hermethylenamin, Form- aldehyd nach Raoult	121
Molekulargewichtsbestimmung von Arabinose, Xylose (Holzzucker) nach Raoult	122
Molekulargewichtsbestimmung von Schwefel, Phosphor, Brom, Jod nach Raoult	123
Einfluß der Gestalt des Gefäßes und der Temperatur bei Dampf- dichtebestimmungen; Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte	124
Dampfdichten (Molekulargewichte) bei hohen Temperaturen (Tabelle)	125
Dampfdichte (Molekulargewicht) von Salzsäure, von flüchtigen Chlo- riden	126
Molekulargewicht von Jod, von Schwefel	127
Molekulargröße des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen	128
Rathschläge für die Dampfdichtebestimmung; Dampfdichte von Fluor- wasserstoff	129
Molekulargröße der Chromsäure	130
Molekulargewicht (Dampfspannung) von Aluminiumchlorid	131, 132
Molekulargröße des Aluminiumchlorids ($= \text{Al}_2\text{Cl}_6$)	133
Dampfdichte des Eisenchlorids; Apparat zur Bestimmung	134
Molekulargröße des Eisenchlorids ($= \text{FeCl}_3$)	135
Valenz des Eisens; Molekulargewicht von Eisenchlorid	136
Dampfdichte, Siedepunkt, Schmelzpunkt von Eisenchlorid	137

	Seite
Dampfdichten (Molekulargrößen) und Darstellung von Indiumchloriden (InCl , InCl_2 , InCl_3)	188
Dampfdichten (Molekulargrößen) von Galliumchloriden (GaCl_3 , GaCl_2)	189
Dampfdichten (Molekulargrößen) von Eisen- und Chromchloriden	140
Dampfdichte (Molekulargröße) des Galliumchlorids	141
Dampfdichte, Siedepunkt von Zinnchlorür	142
Molekulargröße von Zinnchlorür ($= \text{SnCl}_2$)	143
Molekulargewicht des Phenols, von Fettsäuren	144
Molekulargröße von Citracon-, Itacon-, Mesacon-, Fumar-, Maleinsäure nach Raoult	145
Dampfdichte (Molekulargröße) von Aluminiumäthyl	146
Dampfdichte (Molekulargröße) von Aluminiummethyl	147
Molekulargewicht von Raffinose; Bestimmung des spezifischen Ge- wichts	148
Einfluß der Capillarität bei Dichtebestimmungen; Densitätszahlen	149
Gleichungen zur Berechnung der Molekularvolumina von Verbindungen der Fettreihe und der aromatischen Reihe	150
Gleichung für die Berechnung der Molekularvolumina von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Hexahydronaphthalin	151
Correction der Dichten von Gasen; spezifische Gewichte von Gemischen aus schwefliger Säure und Kohlensäure	152
Dampfspannungen von Gemischen aus schwefliger Säure und Kohlen- säure	153
Formel zur Berechnung der Volumina gesättigter Dämpfe	154
Apparat zur Bestimmung des spezifischen Volumens eines gesättigten Dampfes; Integralgewichte (Volumgewichte) von Wasser, Eisen, Kalkspath, Aragonit	155
Dichte und Ausdehnung von Metallen im geschmolzenen Zustande	156
Dichte des Wismuths; spezifische Gewichte wässriger Salzlösungen	157
Dichte von Ceriumsulfatlösungen	158
Tabelle der Dichten von Ceriumsulfatlösungen	159
Verhalten der Gase zu den Gesetzen von Mariotte und Gay- Lussac	160
Compressibilität von Gasen	161
Zusamendruckbarkeit des Wasserstoffs	162
Isothermische Gleichungen des Wasserstoffs	163
Compressibilität von Gasgemischen	164
Lösung (Diffusion) von Stickstoff in flüssiger Kohlensäure	165
Apparat zum Erhitzen in comprimirtem Gase; Gasdruck	166
Verhalten einiger Gase gegen das Boyle'sche Gesetz; Druck ge- mischter Gase	167
Viscosität der Gase bei hohen Temperaturen; Absorption von Gasen durch Kautschuk	168
Innere Reibung der Gase	169
Apparat zur Messung der Gasreibung	170
Bestimmung der Ausflugschwindigkeit von Gasen (Luft)	171
Veränderlichkeit der Reibungscoefficienten der Gase mit der Tem- peratur	172
Gasenbindung aus homogenen Flüssigkeiten	173

	Seite
Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten; Zerstäuben glühender Metalle	174
Zerstäubung glühender Metalle (Platin) durch Gase (Luft)	175
Formel für die Verdampfungsamenge von Flüssigkeiten	176
Verdampfung und Druck	177
Berechnung von Dampfspannungen	178
Dampfspannungen anorganischer und organischer Verbindungen	179
Dampfspannungen von Gashydraten	180
Zusammensetzung der Hydrate von Schwefelwasserstoff und Methylchlorid	181
Bildungsweisen von Gashydraten	182
Vorkommen von Gashydraten in Lösungen	183
Bildung und Dampfspannung von Gashydraten	184
Dampfensionen von Lösungen	185
Dampfspannungserniedrigungen und Molekulargewicht	186
Beziehungen von Gefrierpunkts- zu Dampfspannungserniedrigungen	187
Dynamische Methode zur Bestimmung der Dampfspannungen von Lösungen	188
Tabelle über die Spannung des Wasserdampfes	189
Dampfspannungen von Salzlösungen und Salzhydraten	190
Tabelle über die Dampfspannungen von Salzhydraten	191
Dampfspannungen von Salzlösungen	192
Dampfspannungen von Kalihydratlösungen	193
Dampfspannung alkoholischer Salzlösungen	194
Dampfspannung verdünnter Lösungen flüchtiger Verbindungen	195
Dampfspannungen ätherischer Lösungen; Dampfspannung von Cyan	196
Theorie der Flüssigkeiten; Compressibilität und Ausdehnung von Flüssigkeiten	197
Berührung von Lamellen mit Flüssigkeiten	198
Periodische Ausbreitung an Flüssigkeits-Oberflächen; Figuren zur Demonstration der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten; Untersuchung über den Contactwinkel von Flüssigkeiten mit festen Körpern	199
Reibung von Flüssigkeiten (des Wassers) und der Luft	200
Zusammenhang zwischen Reibung und Constitution von Flüssigkeiten	201
Formulirung des Reibungscoefficienten von Flüssigkeiten	202
Specifische Zähigkeiten und Constitution von Estern	203
Bestimmung der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten	204
Ausdehnung und specifisches Gewicht von mit Gasen versehenen Flüssigkeiten	205
Bestimmung der Viscosität von Wasser (Apparat zur Bestimmung)	206
Compressibilität von Wasser: Apparat zur Bestimmung (Piezometer)	207
Compressibilität von Chlornatrium und Chlorkalium	208
Flüssigkeitscoefficienten von Chlorwasserstoffsäure	209
Reactionsverhältnisse zwischen Jodsäure und Schwefligsäure; Bestimmung der Affinitätsgrößen verschiedener Säuren	210
Affinitätsgrößen anorganischer und organischer Säuren (Tabelle)	211
Isotonische Coefficienten des Glycerins	212
Theorie der Lösungen	213
Theorie der „isohydrischen“ Lösungen	214

	Seite
Hydrirische Säurelösungen und Leitungsvermögen	215
Einwirkung von Salzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit schwacher Basen (Ammoniak)	216
Reaktionsfähigkeit und Leitvermögen von Chlorammonium	217
Reaktionsgeschwindigkeit verdünnter Lösungen, Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch Neutralsalze	218
Allgemeine Theorie der Lösung	219
Kinetik der Lösungen (Diffusion)	220
Diffusion von Salzen, Säuren und Basen	221
Kinetik der Lösungen: Untersuchung über die Leitung von Silber-salzen	222
Überführungszahlen der Ionen und Molekulargehalt der Lösung	223
Ionenengeschwindigkeit von Säureradicaleu in Lösung	224
Innere Reibung wässriger Lösungen	225
Tabelle der inneren Reibung wässriger Lösungen	226
Innere Reibung und Leitungsvermögen von Lösungen	227
Oberflächenspannung wässriger Salzlösungen	228
Dichte und Wärmeausdehnung von Salzlösungen	229
Dichten von Chlorealciumlösungen	230
Ausdehnung von Chlorealciumlösungen	231
Ausdehnung von Chlorealciumlösungen: Coefficient a	232
Ausdehnung von Chlorealciumlösungen: Coefficient b	233
Volumina von Chlorealciumlösungen	234
Dichten von Natriumcarbonatlösungen	235
Ausdehnungskoeffizienten von Natriumcarbonatlösungen	236
Volumina von Natriumcarbonatlösungen	237
Wärmeausdehnung von Salzlösungen	238
Ausdehnung und spezifische Wärme von Chlorkalium- und Chlorealcium-lösungen	239
Compressibilität von Chlorkalium- und Chlorealciumlösungen	240
Spezifische Wärmen von Chlorkalium- und Chlorealciumlösungen	241
Constitution der Lösungen: Diffusionsversuche	242
Untersuchung über das Vorhandensein von Molekülverbindungen in Lösungen	243, 244
Untersuchung über das Vorhandensein von Doppelsalzen in Lösungen	245
Zersetzung von schwefelsauren Doppelsalzen in Lösungen	246
Existenz von oxalsauren, weinsauren und chromsauren Doppelsalzen in Lösung	247
Verhalten von Chlor- und Cyandoppelsalzen in Lösung	248
Verhalten von Phosphaten und Citraten in Lösung	249
Löslichkeit und Schmelzpunkt organischer Verbindungen und von Natrium- und Kaliumnitraten	250
Schmelzpunkt und Löslichkeit isomerer und allotroper Verbindungen	251
Schmelzpunkt und Löslichkeit von Kalium- und Natriumnitrat	252
Löslichkeit isomerer Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln	253
Löslichkeit von m- und p-Nitranilin, von Salzen organischer Säuren	254
Löslichkeit von Salzen der Capronsäure und Diäthylsessigsäure	255
Zersetzung von Lösungen durch Salze	256
Reibung fester Körper (Messing, Glas, Eisen)	257

	Seite
Viscosität fester Körper (Stahl, Platin); Ausglühen von Stahl	258
Gleichgewichtszustand zwischen Schwefelsäure und wasserhaltigen Salzen	259
Verhalten von unterschwefligsaurem Natrium und essigsaurem Blei über Schwefelsäure	260
Dampfspannung und Verhalten von essigsaurem Blei	261
Dampfdruck (Dissociationsspannung) von Kalialaun	262
Allgemeines Verhalten der Löslichkeit von Sulfaten	263
Löslichkeit von Cadmium-, Magnesium-, Lithium-, Rubidiumsulfat, von selenisaurem Kalium und Selenigsäureanhydrid	264
Verhalten und Löslichkeit von Calciumsulfat- und Calciumoxydhydrat	265
Verhalten, Entwässerung von „Seleniten“ verschiedener Herkunft	266
Löslichkeit von Calciumhydroxyd; Osmose; osmotischer Druck	267
Osmotisches Gleichgewicht; isotonische Concentrationen	268
Osmotische Kraft; Beziehung zu Gefrierpunkt und Dampfspannung	269
Isotonische Coëfficienten und Leitungsvermögen organischer Verbindungen	270
Osmose durch Niederschlagsmembranen	271
Isosmotische Concentrationen von Salzen und organischen Verbindungen	272
Molekulare Gefrierpunktserniedrigung und isosmotische Concentration	273
Neue Diffusionsmethode für Säuren	274
Diffusion der Gase; Diffusionsversuche	275
Diffusion von anorganischen Säuren	276
Diffusion von organischen Säuren und Salzen	277
Colloïdale Hydroxyde	278
Colloïdale Hydrate der Kieselsäure und Thonerde	279
Zusammensetzung und Verhalten der colloïdalen Thonerdehydrata	280
Thonerdehydrat aus colloïdaler Aluminiumgallerte	281
Colloïde der Zinnsäure	282
Verbindungen von Zinnsäure mit Alkali, mit Schwefelwasserstoff, mit Ferrocyän	283
Untersuchung über sogenannte Metazionsäure = colloïdales Zinnoxid	284
Colloïdales Eisenoxyd, Zusammensetzung verschiedener Hydrate	285
Colloïdales Chromoxyd; Untersuchungen über den colloïdalen Zustand	286
Colloïdal gelöste Sulfide: Schwefelquecksilber, Schwefelzink	287
Colloïdal gelöstes Schwefelwolfram (Wolframoxysulfid?)	288
Colloïdale Sulfide von Molybdän, Indium, Gold, Palladium, Silber, Thallium, Blei, Wismuth, Eisen, Kobalt, Nickel	289
Eigenschaften der Lösungen von Gummi arabicum, Gelatine, Traganthgummi, Agar-Agar	290
Specifisches Gewicht von Colloïden	291

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Thermodynamik (umkehrbare Processe)	291
Mechanisches Wärmeäquivalent; Thermochemie für Lösungen	292
Thermochemischer Satz; permanente Deformationen	293
Thermodynamik: kritische Temperatur des Eisens	294

Thermodynamik der Kryohydrate; spezifische Wärme; Beziehungen zwischen Temperatur und Spannung von gesättigten Dämpfen	295
Carnot'scher Satz; endo- und exothermischer Proceß; absoluter Nullpunkt	296
Wärmecapacität (spezifische Wärme bei constantem Volum und Druck)	297
Kinetische Gastheorie: Geschwindigkeit der Gasmoleküle	298
Kinetische Theorie der unvollkommenen Gase; Temperaturänderungen beim Ausdehnen und Zusammenziehen von Metalldrähten	299
Ablezen an Thermometern; Depression an Thermometern	300
Widerstandsfähigkeit von Thermometerglas; Quecksilberthermometer	301
Neue Luftthermometer	302
Luft-, Gas- und Quecksilberthermometer	303
Gas thermometer, Ausdehnung von Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff	304
Wasserstoffthermometer; Beziehungen zwischen Siedepunkt und chemischer Zusammensetzung	305
Temperatur von Dämpfen aus Salzlösungen	306
Siedepunkte von Flüssigkeiten; Siedepunkt und Flüchtigkeit von Kohlenstoffverbindungen	307
Flüchtigkeit von Kohlenwasserstoffen und ihren Substitutionsproducten	308
Beziehungen zwischen Schmelztemperatur und Löslichkeit; Kältemischung	309
Kältemischung mit fester Kohlensäure; Gefrierpunkt von Lösungen	310
Calorimetrie; Calorimeter; spezifische Wärme der Gase bei constantem Volum	311
Spezifische Wärme von Lösungen; Bestimmung der spezifischen Wärme; Atomwärme	312
Spezifische Wärme des Quarzes, von Metallen, von Quecksilber	313
Spezifische Wärme von Flüssigkeiten, von organischen Verbindungen	314
Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur	315
Spezifische Wärme von Mineralien; äußere und innere Wärmeleitung; Wärmeleitung der Gase, des Eises	316
Wärmeleitung des Selen, von Stahl, von Metallen, von Quecksilber	317
Wärmeausdehnung; Ausdehnung von Porcellan, von Eisen, Stahl, Gußeisen, Nickel	318
Ausdehnung von Blei-Zinnlegierungen; Diffusion der strahlenden Wärme	319
Messung der strahlenden Wärme, Actinometer	320
Lösungs- und Verdünnungswärme; Lösungswärme von Brom, Jod und Schwefel	321
Bildungswärme von Salzen, von Chloriden und Sulfaten, von Chlorlithium; Lösungswärme des wasserfreien Lithiumjodids	322
Bildungswärme von Kalium-, Lithium-, Rubidium-, Quecksilberverbindungen	323
Bildungswärmen von Alkoholaten, von Acetylacetonaten	324
Bildungswärmen von Malonaten, Tartraten, des Anilins	325
Umwandlungs- und Hydratationswärmen von Anilin, von p-Phenyldiamin	326
Neutralisationswärmen von Anilin, Monomethylanilin, Dimethylanilin, von Cyanmalonsäureäther, des Acetyl- und Benzoylcyanessigsäureäthers, von Malonsäure	327

Verbrennungswärmen; Heizwerthe der Steinkohle	3
Verbrennungswärme von Benzol, von Kohlenwasserstoffen und organischen Säuren	3
Verbrennungswärmen von Aminen, Azoderivaten, isomeren Säuren	3
Verbrennungswärmen von C_6H_6 , Säuren, Campherarten; Gesetze des chemischen Gleichgewichts	3
Chemismus der Verbrennung; Knallgasexplosion; Explosionskraft	3
Verdampfung und Dissociation; Dissociation von Kohlensäure	3
Dissociation von Salzen in Lösung	3
Zersetzungsgeschwindigkeit von chlorsaurem über überchlorsaurem Lithium	3
Dissociation von Alaunen, von Zinkoxyd	3
Reaktionsgeschwindigkeit von Amylen mit Essigsäure, bei der Inversion der Saccharose	3

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Contacttheorie; Contactkräfte; elektrische Figuren	3
Entladung von Condensatoren	3
Elektrischer Rückstand; Dielektritätsconstanten von Flüssigkeiten	3
Dielektritätsconstanten aromatischer Kohlenwasserstoffe	3
Dielektritätsconstanten von Wasser, Glimmer; Elektrizitätsverlust	3
Elektrizitätserregung an glühenden Körpern	3
Elektrizitätserregung durch Condensation von Wasserdampf, durch Verdampfung	3
Atmosphärische Elektricität; Elektrometer	3
Elektrometer und Galvanometer	3
Strommessung (Elektrodynamometer, Voltmeter)	3
Neue Elemente; Constanten galvanischer Batterien	3
Chemische Theorie des galvanischen Elementes	3
Elektrochemisches Verhalten von Metallen (Platin), von Kohle	3
Constanten von Elementen: Potentialdifferenzen, Quecksilber, Metall	3
Elektromotorische Kräfte verschiedener Elemente	3
Elektromotorische Kräfte von Amalgamen des Magnesium-Platin-Elementes	3
Accumulatoren	3
Accumulatoren: Bleisulfat als Elektrolyt	3
Thermische Veränderlichkeit der Elemente	3
Elektrische Energie; Peltier'sche Wirkung im galvanischen Element	3
Thermoelektrisches Verhalten von Legirungen	3
Thermoelektrisches Verhalten von Metallen, Graphit, Kohle	3
Thermoelektrische Eigenschaften von Eisen, von Wismuth	3
Peltier'sche Wirkung an verschiedenen Elementen; Concentrationsströme	3
Ströme durch Neutralisation von Säure und Alkali	3
Magnetisierungsströme; Deformationsströme	3
Theorie der Deformationsströme	3
Elektromotorische Kraft des Selen	3

Inhaltsverzeichnis.

XVII

	Seite
Lichtempfindliche galvanische Elemente, Actinometer	366
Widerstandsmessung: Wechselstromapparat	367
Disjunctur für Wechselströme; Einheiten des Widerstandes	368
Bestimmungen der Einheiten des Widerstandes	369
Specifischer Widerstand von Metallen	370
Widerstandsänderung durch Erwärmung	371
Widerstandsänderung von Legirungen, von Quecksilber durch Erwärmung	372
Widerstandsänderung von Palladium, von Nickel durch Erwärmung	373
Widerstandsänderungen im Magnetfelde	374
Messung elektrolytischer Widerstände	375
Widerstände von Elektrolyten; Leitungsfähigkeiten der Lösungen von Salzen der Schwermetalle	376
Leitungsfähigkeit von Fettsäuren, von Lösungen von Gliedern der Fettsäurereihe	377
Widerstände von Elektrolyten: Fettsäuren und Alkoholen	378
Widerstände von Elektrolyten: Kryohydrate; Associationstheorie der Elektrolyse	379
Widerstand von Salpetersäure und von Nitraten	380
Dissociationstheorie der Elektrolyse	381
Dissociation und Leitungsvermögen	382
Dissociation und Leitungsvermögen von Säuren	383
Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen (Anionen)	384
Beziehungen zwischen Leitungsvermögen und chemischem Charakter	385
Leitungsfähigkeit und Molekulargrößen von Salzen	386
Leitungsvermögen geschmolzener Salze	387
Leitungsvermögen von Haloïdverbindungen	388
Leitungsvermögen von Kupfer- und Silberselenüren	389
Leitungsvermögen schlechter Leiter: Silberhaloidsalze, Erdnufsöl	390
Elektrolytische Leitung des Bergkrystalles	391
Elektrolyse des Wassers; galvanische Polarisation	392
Polarisation an Platinelektroden in Schwefelsäure	393
Polarisation an Elektroden von Platin, Quecksilber, Gold, Palladium, Aluminium; Elektrolyse	394
Elektrolyse von Salzen, von Kali	395
Elektrolyse von Phenol; Verflüssigung von elektrolytisch abgeschiedenen Gasen	396
Elektrolyse von Gasen, von Mischungen mit Stickoxyd und brennbaren Gasen; elektromotorische Kraft im galvanischen Lichtbogen	397
Leitungsvermögen der Luft, des Vacuum	398
Leitungsvermögen beleuchteter, verdünnter Luft, stark evacuirter Räume; Einwirkung des Lichtes auf die elektrischen Entladungen	399
Einfluss des Lichtes auf die elektrischen Entladungen	400
Elektrische Entladungen in Gasen und Flammen	401
Einfluss des Lichtes auf statische Ladungen	402, 403
Induction: Erzeugung einer elektrodynamischen Kraft durch das Dielectricum	404
Ausbreitung elektrischer Schwingungen im Raume	405

	Seite
Elektrische Kraftvertheilung, elektrodynamische Wirkungen	406
Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der elektrostatischen und elektrodynamischen Kraft	407
Inductionsstrahlen elektrischer Kraft	408
Erregung des dynamoelektrischen Stromes	409
 Magnetisch-chemische Untersuchungen:	
Magnetische Inclination; Elektromagnete	409
Messung homogener, magnetischer Felder; Magnetismus von Eisen und Stahl	410
Permeabilität von Eisenstäben; Aenderung des Magnetismus von Eisen und Stahl	411
Magnetismus und Leitungsvermögen von Eisen und Nickel	412
Magnetische Eigenschaften des Nickels	413
Thermomagnetische Motoren	414
Diamagnetismus	415
Krystallmagnetismus; Diamagnetismus, Bestimmung desselben	416
Magnetismus organischer Verbindungen	417
Magnetische Eigenschaften der Gase	418
Magnetische Eigenschaften von Wasser, Alkohol, Steinöl, Eisenchlorid	419
Magnetische Eigenschaften (Verdet'sche Constante) der Flüssigkeiten	420
Einfluß des Magnetismus auf galvanische Erscheinungen; thermisches und galvanisches Verhalten von Wismuth-Zinnlegirungen	421
Einfluß des Magnetismus auf chemische Vorgänge	422
 Optisch-chemische Untersuchungen:	
Optische Apparate: Photometer	423
Brechungsexponenten von Metallen	424
Brechungsexponenten und Leitungsvermögen von Metallen	425
Aenderung der Lichtgeschwindigkeit in den Metallen mit der Temperatur; Brechungsvermögen der Gase im Vergleich mit der Zusammendrückbarkeit	426
Refraction und Dispersion krystallisirter Alaune; Dispersionsgesetz; Lichtbrechungsverhältnisse des Eises und des unterkühlten Wassers	427
Einfluß des Druckes auf den Brechungsexponenten von Wasser	428
Theorie der Volum- und Refractionsäquivalente	429, 430
Molekularrefraction organischer Verbindungen	431
Doppelbrechung und Dispersion; dielektrische Doppelbrechung	432
Doppelbrechung von Krystallen, Antimonglanz, Zucker, Glas, Gummi, Traganth	433
Allgemeines über die Spectralanalyse, Schwefelkohlenstoffprismen, Photographie des Spectrums	434
Sonnen-, Mond-, Wasserstoff-, Kaliumspectrum	435
Spectra von Gold, Eisen, Cadmium, Kobalt, Nickel, Magnesium, Kohle, von verflüssigtem Sauerstoff und verflüssigter Luft	436
Gasspectra: Absorptions- und Bandenspectrum von Sauerstoff	437

Inhaltsverzeichnis.

XIX

	Seite
Spectrum des Cyans, von Kohlenwasserstoff- und -sauerstoffverbindungen	438
Ultraviolette Spectra der Metalloide; Spectrum der Hydroxygengasflamme	439
Linien- und Bandenspectra der Gase	440
Interferenzen des Lichtes, quantitative Spectralanalyse	441
Absorptionsspectra organischer Verbindungen (Methämoglobin, ätherischer Oele); Einfluß der Molekularstructur auf die Absorptionserscheinungen	442
Absorptionsspectra der Aether der Oxyanthrachinone, von Kohlenstoffverbindungen, der Didymverbindungen	443
Durchsichtigkeit der Metalle; Aenderung der Fluorescenz von Lösungen mit der Concentration	444
Fluorescenz und Phosphorescenz; Chemiluminescenz	445
Drehung der Polarisationssebene: Terpentinöl, aromatische Säuren	446
Drehung von Papaverin, von Dextroseverbindungen, von Traubenzucker, von Weinsäure	447
Drehung von Lactose, von Lävulose, von Seignettesalz, von Camphersäure	448
Magnetische Drehung der Polarisationssebene; chemische Wirkung des Lichtes	449
Untersuchung über durch Licht verändertes Chlorsilber	450

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Sauerstoffentwicklung; Verschwinden des Sauerstoffs, Gewichtszunahme bei der Verbrennung	451
Verbrennungsversuche	452
Darstellung wasserfreier Schwefelsäure	453
Erläuterung der Schwefelsäurebildung, Kammerprocess	454
Darstellung von Salzsäure, Ammoniak, Stickstoff	455
Demonstration der Valenz verschiedenwerthiger Metalle	456
Demonstration des Aequivalentgewichts; Versuche mit Chlorstickstoff	457

Allgemeines:

Neue Elemente; Vulcanchemie	458
Polymerisation der Metalloxyde	459
Sauerstoff-Molekülverbindungen	460
Constitution der Superoxyde	461

Metalloide:

Reducirende Wirkung des Wasserstoffs	462
Dichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs; Sauerstoffentwicklung	463
Wirkung des Braunsteins bei der Sauerstoffdarstellung	464

II*

	Seite
Verbrennung in trockenem Sauerstoff	465
Zusammensetzung des Wassers; Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd	466
Verbindungen von Chlor mit Jod	467
Verhalten der Hologenwasserstoffsäuren zu Phosphorperoxyd und Quecksilber	468
Darstellung der Jodwasserstoffsäure; Bildung von Kaliumhypoiodit	469
Darstellung und Eigenschaften von sauren Kaliumfluoriden	470
Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften von Wasserstoffpersulfid; Oxydation der schwefligen Säure	471
Schweflige Säure Salze der Alkalien	472
Schweflige Säure Salze von Erdalkalien, von Blei	473
Schweflige Säure Salze von Magnesium, Zink, Cadmium, Aluminium, Uran, Wismuth, Chrom, Mangan, Nickel, Kobalt	474
Schweflige Säure Zinnsalze, schweflige Säure Alkalidoppelsalze; Darstellung arsenfreier Schwefelsäure	475
Verhalten von Schwefelsäure gegen Zink	476
Unterschwefelsäure Salze	477
Unterschwefelsäures Wismuth, Zinn, Thorium, Chrom	478
Unterschwefelsäures Uran, Ammonium, Beryllium, Eisen	479
Unterschwefelsäures Kobalt, Kupfer, Quecksilber	480
Unterschwefelsäures Aluminium, Verhalten der Unterschwefelsäure gegen Cerdioxydhydrat und Thalliumoxydhydrat	481
Molekülverbindungen unterschwefelsaurer Salze	482
Unterschwefelsäures Thallium-Lithium, Thallium-Silber, Baryum-Thallium, Strontium-Thallium, Blei-Thallium	483
Unterschwefelsäures Zink-Ammonium, Cadmium-Ammonium, Eisen-Ammonium, Mangan-Ammonium, Nickel-Ammonium	484
Unterschwefelsäures Kobalt-Ammonium, Aluminium-Ammonium, Kupfer-Ammonium; Krystallform des Natriumtrithionats	485
Untersuchung über tetrathionsäure und pentathionsäure Salze	486
Untersuchung der Wackenroder'schen Flüssigkeit	487
Bestandtheile der Wackenroder'schen Flüssigkeit	488
Pentathionsäure und pentathionsäure Salze	489
Reactionen der pentathionsäuren Salze	490
Erkennung und Unterscheidung der Polythionate	491
Pentathionsäure Salze; Hexathionsäure	492
Verhalten der Polythionate in wässriger Lösung, sowie bei Gegenwart von Wasser und Säuren	493
Bildung, Bildungswärme der Polythionate	494
Verhalten der Polythionsäuren gegen Schwefelwasserstoff	495
Verhalten von Polythionsäuren gegen schweflige Säure	496
Theorie der Pentathionsäurebildung	497
Verhalten von schwefliger Säure gegen Thiosulfate, Schwefelchlorür und Wasser	498
Theorie der Polythionsäurenbildung	499
Darstellung von Thiosulfaten durch Einwirkung von Manganhyperoxyd auf Schwefelmetalle; neue Säure des Schwefels ($S_4O_8H_2$)	500
Darstellung der Disulföüberschwefelsäure, des disulföüberschwefelsäuren Natriums	501

Darstellung und Eigenschaften von krystallisirtem Baryum-, Strontium-, Calcium- und Bleiseleniat	502
Verhalten von Ammoniak gegen Selendioxyd, Entstehung von neutralen und saurem selenosaurem Ammonium	503
Untersuchung über Tellur; Bildungswärme des Tellurwasserstoffs; thermochemisches Verhalten krystallisirter Metaltelluride; Zusammenpressen von Salmiak und Ammoniumcarbonat zu festen Stücken	504
Neues Ammoniumcarbonat; Untersuchung über Ammoniumbromid; Darstellung von Chydrazin und salzsaurem Chydrazin; Darstellung von Stickoxydul	505
Untersuchung über die Zersetzung von Stickoxyd; Untersuchung von Untersalpetersäure	506
Spezifisches Gewicht, Siedepunkt des flüssigen Salpetrigsäureanhydrids; Nichtexistenz des Nitrtylchlorids; Methoden zur Darstellung von Stickstoffperoxyd	507
Bildung von Stickstoffperoxyd bei Knallgasexplosionen; Untersuchung von Chlornstickstoff	508
Darstellung von Chlornstickstoff (Perchlornstickstoff)	509
Explosion von Jodstickstoff; krystallographische Untersuchungen von imidosulfosauren Salzen, der Amidosulfonsäure und ihres Kaliumsalzes, von nitrilosulfosauren Salzen, von trisulfoxyazosaurem Kalium; Untersuchung über Amide des Schwefels und Phosphors	510
Untersuchung über Imidophosphorsäuren	511
Darstellung von Imido-, Diimidodiphosphorsäure, von Diimidodiphosphaminsäure	512
Darstellung und Eigenschaften von Nitrilotrimetaphosphorsäure und deren Salzen	513
Darstellung von Imidosulfonsäure, von Ammoniumimidosulfonat	514
Darstellung und Eigenschaften von Imidosulfurylamid und Sulfamid	515
Verhalten von Alkaliphosphaten gegen Erdalkalien	516
Darstellung krystallisirter Erdalkaliphosphate	517
Darstellung und Eigenschaften von Doppelphosphaten aus Metallen der Magnesiumgruppe	518
Darstellung und Eigenschaften von Alkalidoppelphosphaten mit Zink, Mangan, Kobalt und Nickel	519
Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxyd und Thonerde; Phosphorit	520
Krystallographische Untersuchungen über Silberphosphate und -arsenate; Untersuchung pyrophosphorsaurer Salze	521
Krystallographische und optische Untersuchung von Natriumphosphaten, -arsenaten und -hypophosphaten	522
Darstellung von Magnesiumdoppelphosphaten und -arsenaten	523
Darstellung von Unterphosphorsäure und deren Salzen	524
Untersuchung über saure Phosphite der Alkalimetalle	525
Darstellung und Eigenschaften von Natriumpyrophosphit; Darstellung der unterphosphorigen Säure	526
Darstellung krystallisirter Phosphorsulfide; Darstellung und Eigenschaften von Thiophosphorfluorid	527

	Seite
Untersuchung von Chlorphosphorstickstoff und dessen Derivaten . . .	528
Dichte des Arsens; Verbindungen von Arsentrioxyd mit Bromnatrium und Jodnatrium; Verhalten der Arsensäure gegen Schwefelwasserstoff	529
Optische Eigenschaften des Haidingerits (arsensauren Kalkes); Darstellung von künstlichem Pharmakolith; optische Eigenschaften des künstlichen und natürlichen Pharmakoliths; Darstellung von Arsenitrid	530
Allotropische Modification des Antimons; Versuch zur Darstellung von Thioantimoniaten	531
Verhalten von Kohle; Vorkommen von Diamanten in Meteoriten; Kohlensäuregehalt des Bodens und der Luft von Florenz	532
Untersuchungen über die Absorption von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür	533
Verhalten von Tetrachlorkohlenstoff gegen Oxyde der Metalle und Metalloide	534
Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thon, Darstellung des Kohlenoxysulfids	535
Untersuchung über Thiophosgen (Kohlenstoffthiochlorid)	536
Darstellung von amorphem Bor; Vorlesungsversuch zur Darstellung von Bor; Stellung des Bors im periodischen System	537
Eigenschaften und Verhalten der Borsäure	538
Untersuchungen über Silicium; Darstellung von Siliciumwasserstoff .	539
Constitution der natürlichen Silicate; Darstellung von Eisensfeldspath	540
Untersuchung der Labradorporphyrite der Vogesen; Bildung und Umbildung von Silicaten	541
Bildung und Umbildung von Silicaten: Anorthit, Skapolith, Leucit, Cancrinit, Analcim, Prehnit, Skolezit, Natrolith, Spodumen, Jadeit, Andesin, Labrador	542
Untersuchung über Glimmerbildung; Silicatanalysen	543
Glimmerbildung; Zusammensetzung des Andesins	544
Untersuchung (Analyse) von Hornblende aus Socotra (Ribeckit); Untersuchung eines in Schlesien, Mähren und Ungarn niedergefallenen atmosphärischen Staubes	545
Krystallographische Bestimmung des Kaliumgermaniumfluorids; Vorkommen von Germaniumoxyd in Euxeniten	546

Metalle:

Anwendung von Zinkamalga zur Entfernung von jodsaurem Kalium aus Jodkalium; Darstellung, Eigenschaften und Krystallform von Natrium-Kaliumcarbonat, $\text{Na}_5\text{K}(\text{CO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	547
Beschreibung eines in San Bernardino County vorkommenden Natriumsulfatchlorids (Sulfohalit); Darstellung von krystallisirtem Lithiumcarbonat; Krystallform des überchlorsauren Lithiums	548
Verhalten der Hydroxyde und Carbonate des Baryums und der Alkalimetalle	549
Krystallform des Chlorbaryums	550
Löslichkeit des Baryumsulfits; Löslichkeit des Strontiumnitrats in	

	Seite
Alkohol; Versuch der Darstellung einer Zinkcalciumlegirung; Beobachtung von krystallisirtem Calciumhydroxyd	551
Lebbarkeit des Gypses	552
Phosphorescenz von Calcium- und Strontiumsulfid	553
Einwirkung des Ammoniaks auf Magnesium; Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium	554
Mineralisirende Wirkung der Schwefelalkalien; Darstellung und Eigenschaften von krystallisirter Beryllerde	555
Darstellung des Cymophans	556
Darstellung von krystallisirten Berylliumsilicaten	557
Darstellung von künstlichem Phenacit und Smaragd	558
Krystallform, spezifisches Gewicht, Zusammenstellung von „Beryllonit“ (NaBeP_2O_6); Untersuchung des Bertrandits vom Mt. Antero	559
Darstellung von Korundkrystallen; künstliche Rubine, Vergleich mit natürlichen	560
Darstellung von Spinell, Gahnit, Hercynit, Chromit, Braunit	561
Krystallwassergehalt der Alaune; Zusammensetzung cubischen Alauns; Darstellung und Eigenschaften eines basischen Aluminiumsulfats, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	562
Vorkommen von Alaunstein und Schwefel in Neu-Südwest; Verbindungen von Thonerde mit Natron; Untersuchung von Kaolinen; Untersuchung über Holmium, Thulium, Samarium und Didym	563
Bestandtheile seltener Erden	564
Seltene Erden des Keilhauts	565
Seltene Erden des Gadolinit	566
Darstellung von Verbindungen des Cers, Didyms und Lanthans	567
Darstellung von Yttriumsilicaten, von künstlichem Gadolinit	568
Darstellung von Chlor-, Brom- und Schwefelverbindungen des Yttriums	569
Darstellung von Doppelphosphaten des Yttriums mit Kalium und Natrium	570
Untersuchung von Gadolinit und Homolit verschiedener Fundorte; Untersuchung (Analyse) des Tschefkinits von Nelson-County	571
Dampfdichte der Galliumchloride	572
Untersuchung über die Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen (Stahl)	573
Mittheilung über ein in Mexico gefallenes Meteoreisen; Untersuchung über die Modificationen der Eisenoxydhydrate	574
Darstellung krystallisirter Eisenhydroxyde auf trockenem Wege, Existenz von Alkaliferriten	575
Einwirkung des Kaliumhydroxyds auf Eisenhydroxyde; Bildung, Eigenschaften von Kaliumferrit	576
Verhalten des Baryumferrats beim Erhitzen	577
Existenz von übereisensaurem Natron	578
Einwirkung der Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze des Eisens und Aluminiums	579
Untersuchung (Krystallform, Zusammensetzung) natürlich vorkommender Eisensulfate	580
Vorkommen von Eisensulfaten (Hohmannit, Amarantit) im Copiapit von Valparaiso; Vorgang bei der Einwirkung des Kaliumnitrits auf Eisenchloridlösung	581

	Seite
Dampfdichte des Eisenchlorürs und der Chromchloride	582
Doppelsalze des Eisen- und Chromchlorids	583
Doppelsalze des Aluminium- und Thalliumchlorids	584
Vorhandensein von Eisensulfür in schwefelhaltigem Eisen; Vorkommen eines Sulfürs des Eisens und Nickels in nickelhaltigem Pyrrhotit; Passivität des Eisens und Nickels	585
Mittheilung über Nickelerze von Oregon; Analyse von Genthit und nickelhaltigem Talk von Webster	586
Darstellung und Eigenschaften von ammoniakalischen Nickelverbindungen	587
Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kobalt- und Nickelerze . . .	588
Darstellung und Eigenschaften einer Chlorwasserstoffverbindung des Kobaltchlorürs; Nichtexistenz eines Chlorwasserstoff-Kobaltchlorürs; Vorkommen von Kobalterzen	589
Vorkommen von Kobalterzen in Spanien, im Kaukasus, in Deutschland	590
Verhalten der Manganoxyde beim Erhitzen	591
Verhalten der Mangansulze beim Erhitzen	592
Umwandlung des Manganits in Pyrolusit	593
Methode zur Darstellung von Mangantrioxyd (Mangansäureanhydrid) und Eigenschaften desselben	594
Krystallform des Polianits; Untersuchung von Varvicit; Erklärung über die Ablagerungen der Manganerze; Eigenschaften, Analyse von Bementit	595
Vorkommen, Eigenschaften neuer Manganerze (Inesit); Vorkommen von Chromeisenstein in Australien; Vorkommen von krystallisiertem Chromeisen in einem Meteoreisen	596
Darstellung von künstlichem Chromeisenstein; Krystallform des sauren Natriumchromats	597
Reaction zwischen Kupfersulfat und Ammoniumchromat, Bildung von basischem Kupferchromat	598
Oxydationsstufen von Chrom und Mangan in ihren fluorescirenden Verbindungen	599
Fluorescenz (Spectralband) von Kalk mit Mangan	600
Fluorescenz (Spectralband) von Kalk mit Chrom	601
Fluorescenz von Chromoxyd mit Thonerde	602
Fluorescenz und Verhalten von Thonerde gegen Chromoxyd	603
Darstellung und Eigenschaften eines neuen Molybdänsäurehydrates; Darstellung krystallisirter Metallmolybdate aus den amorphen Salzen	604
Untersuchung von Fluoroxymolybdaten des Ammoniums	605
Darstellung und Eigenschaften von normalem Ammoniumfluoroxymolybdat und dessen Doppelsalzen	606
Darstellung und Eigenschaften von Ammoniumdimolybdat; Untersuchungen über Wolframbronzen	607
Untersuchungen über Phosphorwolframsäuren und Arsenwolframsäuren	608
Isomere Arsen- und Anhydroarsenluteowolframsäuren	609
Darstellung und Eigenschaften von saurem duodeciphosphorwolframsaurem Natrium	610

	Seite
Darstellung und Natrium-Baryumsalz von Phosphorwolframsäure . .	611
Beschreibung von alkalischen Uranylechromaten; Krystallformen von Zinkoxyd aus Hohölen; Darstellung von krystallisirtem Zinkoxyd-Natron	612
Fluorescirendes Schwefelzink; Verhalten von Schwefelwasserstoff gegen Zinklösungen	613
Verhalten von Metalloxyden gegen Zink- und Manganchlorür . . .	614
Wasserfreies Zink- und Cadmiumsulfat; Einwirkung von Calciumcarbonat auf Chlor- und Bromcadmium	615
Darstellung von Cadmiumoxybromid; Verhalten von Calciumcarbonat gegen Jodcadmium; Darstellung von Kupferkrystallen	616
Abscheidung des Kupfers durch Zink	617
Neues Hydrat des Kupferchlorids; Verhalten von Kupferchlorid gegen Chlorwasserstoffsäure	618
Chlorwasserstoffverbindung des Kupferchlorids	619
Darstellung und Eigenschaften von Kupferammoniumbromid	620
Verhalten von Kupfersulfat gegen Wasser, Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure; Verhalten von Natriumthiosulfat gegen Kupferoxydsalze	621
Bildung eines Doppelsalzes von Cuprothiosulfat mit Natriumthiosulfat .	622
Künstliche Darstellung von Kupferkies; Kupfererze (Olivinit) aus Utah .	623
Beschreibung von Kupfererzen (Erinit, Tirolit, Calcophyllit, Klinoklas, Mizit)	624
Vorkommen von Pharmakosiderit; Beschreibung von Brochantit; Vorkommen von Kupferantimonid (Horsfordit); künstliche Darstellung von Hydrocerussit	625
Untersuchung verschiedener Bleiweißsorten, Vorkommen von Hydrocerussit bei Langban; künstliche Darstellung von Pyromorphit und Mimetesit	626
Bleiantimonite von Colorado; Beschreibung eines neuen Bleisilicats (Barysil); Untersuchung über gefälltes Zinn	627
Siedepunkt und Molekulargewicht des Zinnchlorürs	628
Verhalten von Salzsäure gegen Zinnchlorür	629
Chlorhydrat des Zinnchlorürs; Darstellung von Oxychloriden des Titans .	630
Darstellung und Eigenschaften von Titansäuremono-, -di- und -trichlorid	631
Eigenschaften, Verhalten von Titanchlorid und Titansäure	632
Verhalten von Ortho- und Metatitansäurehydrat	633
Auffindung der Uebertitansäure; neue Modification der Titansäure . .	634
Verbindung des Titans mit Silicium und Aluminium	635
Darstellung und Eigenschaften neuer Zinktitanate	636
Zirkonerde als Basis bei Zirkon, Katapleit, Eudialyt und anderen Mineralen; Vorkommen, Eigenschaften, Analyse von Auerlith	637
Künstliche Darstellung von Zirkonkrystallen; Darstellung und Verhalten von Indiumtrichlorid	638
Darstellung und Verhalten von Indiumdi- und -monochlorid; Untersuchung über Chlorwasserstoff-Antimontrichlorid	639
Darstellung und Verhalten von Chlorwasserstoff-Antimon- und -Wismuthchlorid; Gewinnung von Wismuthjodid auf nassem Wege .	640

	Seite
Verhalten der Vanadinsäure gegen alkalische Fluoride	641
Verbindungen von Vanadinsäure mit Fluornatrium und Fluorammo- nium	642
Vanadium und Verbindungen; Fluorverbindungen des Vanadins und analoger Elemente	643
Fluorverbindungen von Vanadinoxyfluoriden und Niobsäure; Neutrali- sationswärmen von Fluorwasserstoffsäure mit Eisen-, Chrom- und Vanadinoxyd	644
Fluorsalze des Vanadins, Ammoniumhypofluoroxovanadate	645
Verhalten von normalem Ammoniumfluoroxovanadat	646
Verhalten von Ammoniummetavanadat gegen Fluorkalium; Reinigung des Quecksilbers	647
Verhalten von Quecksilberoxydul	648
Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natron und Ammoniak, von Quecksilber gegen Metalle und Oxyde	649
Verhalten von Quecksilberoxyd gegen Ammoniak, Bildung von Meari- ammoniumhydroxyd	650
Bildung, Verhalten von Mercuriammoniumchlorid, von weißem Prä- cipitat	651
Bildung und Verhalten von Mercuriammoniumsalzen	652
Darstellung von Quecksilberbromid, -chlorid und -jodid	653
Darstellung und Verhalten von Sulfochloriden des Quecksilbers . . .	654
Reduction des Silbers; Nichtexistenz von Silberoxydul	655
Verhalten von Schwefelsilber beim Erhitzen im Wasserstoffstrom, Bil- dung von haarförmigem Silber	656
Silber- und Kupfergehalt bosnischer Tetraëdrite; Untersuchung von Rothgültigerzen; Entstehung des Seifengoldes	657
Untersuchung goldführender Conglomerate; Vorkommen von Gold in Australien	658
Untersuchung über Goldchloride und -bromide	659
Untersuchung (Analyse) von gediegenem Platin; Verhalten von Platin gegen verschiedene Gase	660
Darstellung und Eigenschaften von neutralem Platinchlorid; Dar- stellung von hydroxylaminhaltigen Platinbasen	661
Darstellung und Eigenschaften von Platodioxaminhydrat und -salzen	662
Darstellung und Verhalten von Platosoxaminchlorid	663
Verhalten von Platinchlorür und Wasserstoffplatinchlorid gegen Hydroxylamin	664
Darstellung und Verhalten von schwerligsaurem Platosammoniumoxyd- natron	665
Methoden zur Darstellung von Rhodiumtrichlorid (Rhodiumsesquichlorid)	666
Darstellung und Eigenschaften von Rhodiumdoppelchloriden und Rho- diumsulfid	667
Darstellung und Verhalten von Sauerstoffsalzen des Rhodiums	668
Oxydation des Rutheniums	669
Bildung von Ueberrutheniumsäure beim Rösten des Rutheniums . . .	670
Verhalten des Rutheniumdioxyds	671
Untersuchung von Ueberrutheniumsäure	672
Eigenschaften, Verhalten der Ueberrutheniumsäure	673

	Seite
Untersuchung über Heptarutheniumsäure	674
Salze der Rutheniumsäure und Heptarutheniumsäure	675
Verbindungen der Rutheniumchloride mit Stickoxyd	677
Atomgewicht des Rutheniums	678

Organische Chemie.

Allgemeines:

Nomenclatur der Verbindungen mit Stickstoffkernen	679
Constitution der Thiophene, Analogie mit den aromatischen Verbindungen	681
Krystallographische Untersuchungen von Nitrolaminbasen	682
Krystallformen organischer Verbindungen	683
Krystallform von Cyanuraten, Isocyanuraten, Aminen, Estern	684
Krystallform von Aminen und deren Derivaten, von Hydroxamsäuren	685
Krystallform von nitroxylsulfosauren, von imidosulfosauren Salzen, von Azopianphenylhydrazid (Amidohemipinphenylhydrazid), von saurem Natriumchromat	686
Atomlagerung bei Additionsreactionen	687
Einfluß negativer Radicale auf bestimmte Atomgruppen	688
Einfluß negativer Radicale auf Fettsäurederivate	689
Negative Natur organischer Radicale: Nitroverbindungen	690
Negative Natur organischer Radicale: Desoxybenzoïn	691
Darstellung von Homologen des Desoxybenzoïns nebst ihren Oximen	692
Darstellung von Isonitrosodesoxybenzoïn (Benzylmonoxim), von Desoxybenzoïnessigsäure	693
Negative Natur organischer Radicale: Dibenzylketon und Derivate	694
Verhalten von Diphenylelessigsäure-Methyläther, von Methylmandelsäure-Methyläther, Bildung der p-Phenylendibenzyl-diëssigsäure, Darstellung und Eigenschaften ihrer Salze	695
Verhalten von Phenylbenzoylessigsäure-Methyläther, von Desoxybenzoïn-carbonäther	696
Negative Natur organischer Radicale: Untersuchung bei Nitrilen, Kohlenwasserstoffen, Phenylbenzylsulfon	697
Negative Natur organischer Radicale: Desylverbindungen	698
Darstellung und Eigenschaften der α - und β -Desylpropionsäure und deren Derivate	699
Substituierbarkeit organischer Verbindungen mit negativen Radicalen	700
Substituierbarkeit von Ketonen und Nitrilen	701
Constitution sogenannter tautomerer Verbindungen	702
Desmotropie: Untersuchung bei Derivaten des Succinylbernsteinsäure-äthers	703
Desmotropie: Untersuchung bei Dichlorhydrochinondicarbonsäure-Aethyläther	704
Verbrennung organischer Verbindungen; Oxydation ungesättigter Verbindungen	705
Oxydation von Alkoholen: Methylallylcarbinol, Allylalkohol	706
Oxydation in der Acrylsäurereihe: Bildung einer Dioxysäure	707

	Seite
Oxydation ungesättigter Verbindungen: Einwirkung des Wassers . . .	708
Wirkung des Sonnenlichts auf organische Verbindungen	709
Wirkung von Thiophosgen auf organische Verbindungen	710
Verhalten von Thiophosgen gegen Zinkäthyl, Zinkmethyl, Alkohol, Phenol, Natriumacetessigsäure-Aethyläther	711
Verhalten von Thiophosgen gegen Natriummalonsäure-Aethyläther, gegen das Natriumderivat des Desoxybenzöins	712
Verhalten von Thiophosgen gegen Natriumbenzoylessigsäure-Aethyläther	713
Cyanverbindungen und Verwandtes:	
Versuchte Darstellung von Arsencyanid aus Arsenchlorid und Queck- silbercyanid; Zersetzung des Cyankaliums	713
Verhalten von Cyanzink gegen Metallchloride	714
Einwirkung des Cyanquecksilbers auf Kupfersalze; Verhalten von Brom gegen Ferrieyankalium	715
Untersuchung von Ferrocyanäthyl, dessen Verbindungen und Homologen	716
Verhalten von Platincyänäthyl; Verhalten von Kaliumplatincyänür; Untersuchung über Kaliumplatincyänid	717
Darstellung und Eigenschaften von Nitroprussiden des Cadmiums, Queck- silbers, Kobalts und Nickels; Untersuchung über knallsaure Salze	718
Untersuchung über Persulfocyanssäure und Dithiocyanssäure	719
Untersuchung über Persulfocyanssäure (Xanthanwasserstoff) und Per- sulfocyanoglycolsäure	720
Darstellung von persulfocyan-sauren Salzen	721
Darstellung und Verhalten von Persulfocyanssäure-Aethyläther und Per- sulfocyanoglycolsäure	722
Salze und Ester der Persulfocyanoglycolsäure, Untersuchung über Dithio- cyanssäure und deren Salze	723
Bildung von Cyanthioglycolsäure; Krystallform von Isodimethyl- und -diäthylcyanursäure	724
Krystallform von Trimethylcyan- und -isocyanurat, von Isotriäthyl- cyanurat und normalem Trimethylsulfocyanurat	725
Cyanursäure Kupfersalze	726
Cyanursäure Magnesium-, Cadmium- und Zinksalze	727
Cyanursäure Salze von Nickel, Kobalt, Mangan, Tetramethylammonium und Chinolin	728
Cyanursäure Salze von Alkaloiden; Darstellung und Eigenschaften von Bleichlorsulfocyanid	729
Darstellung und Eigenschaften von Bleibromosulfocyanid, Bleijodosulfo- cyanid und Bleichlrocyanid	730
Nitrile, Cyanamid und Verwandtes (Guanidin):	
Verbindungen von Aluminiumchlorid mit Acetonitril, Monochlor- und Trichloracetonitril; Darstellung von Aethylecyanid	731
Krystallform von o-Cyanbenzylchlorid, o-Cyanbenzotrichlorid und α-Methylhomo-o-phthalonitril; Beschreibung von Pseudochinolinana- nitril	732
Untersuchung über Monophenylisocyanursäure, neues (viertes) Tri- phenylmelamin	733

Neue Synthese des Ammelins	734
Constitution des Ammelins; Guanidinreactionen	735
Guanidinreactionen; Allylbisguanid; neue Darstellungsweise der Biguanide; Derivate des Biguanids	736
Biguanidmetallverbindungen; Krystallform des Kreatins; basische Eigenschaften des Kreatinins	737
Untersuchung des Kreatinins im Harn	738
Darstellung und Salze des Kreatinins aus Harn	739
Fluorescirendes und tafelförmiges Kreatinin	740
Verhalten der isomeren Kreatinine	741
Salze und Spectra der isomeren Kreatinine	742
Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls	743
Bildung und Eigenschaften der Base $C_{13}H_{22}N_2$ aus Isopropylecyanid; Bildungsweise des Kyanäthins	744
Bildung und Eigenschaften eines Polymeren des Cyanäthyls; Polymerisation von Nitrilen: dimolekulares Cyanäthyl	745
Verhalten von Dicyanäthyl (α -Propionylecyanäthyl); neue Bildungsweise von Kyanäthin	746
Darstellung und Verhalten von dimolekularem Cyanmethyl; Verhalten von Cyanisobutyl und Cyanisoamyl gegen Natrium; Bildung und Verhalten von Kyanbutin, Kyanamylin und Salzen	747
Cyanverbindungen von Sulfiden: Triäthylsulfocyanid und Homologe	748

Urethane, Harnstoffe, Sulfharnstoffe und Verwandtes:

Condensation zwischen Urethan und Acetessigäther	749
Carboxylirter β -Amidocrotonsäureäther und Derivate	750
Darstellung und Verhalten von Carboxy- β -amidocrotonsäureäther aus Paraamidoacetessigäther	751
Bildung von Carboxäthyl- β -amidocrotonsäureäther aus β -Uramidocrotonsäureäther	752
Bildung und Verhalten von β -Uramidocrotonsäureamid; Verhalten von Harnstoff gegen Phenylhydrazin	753
Reactionen von Phenylcarbazonen und -carbamiden, Bildung und Verhalten von Phenylhydrazin-Parabanat, von Oxalurhydrazid	754
Bildung und Verhalten von Phenylhydrazin-Alloxan und α -Phenyl-piperylthiocarbamid; Harnstoffchlorid und Derivate	755
Constitution von Harnstoffchloriden, Einwirkung auf Alkohole	756
Bildung und Verhalten von Allophansäure- und Carbaminsäureestern	757
Bildung und Verhalten von Carbaminsäure- und Allophansäure-Phenylestern	758
Einwirkung von Harnstoffchloriden auf Kohlenwasserstoffe	759
Verhalten von Harnstoffchlorid gegen Benzol, Toluol, Xylol, Cymol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol	760
Verhalten von Harnstoffchlorid gegen Aethylnaphtalin, Acenaphten und Homologe des Thiophens	761
Einwirkung von Harnstoffchlorid auf homologe Phenoläther	762
Verhalten von Harnstoffchlorid gegen Kresol-, Thymol-, Aethylenphenol-, Brenzcatechinester	763

	Seite
Verhalten von Harnstoffchlorid gegen α - und β -Naphthyl-methyl- und -äthyläther	764
Neue Harnstoffderivate	765
Bildung und Verhalten von Dinitroglycol-, Glycoldimethyl-, Dinitro-glycoldimethyluril und Isosuccinureid	766
Untersuchung von Ureiden und deren Nitroderivaten	767
Verhalten von Harnstoff gegen Phosphorpentaoxid	768
Bildung und Zersetzung von Amiden der Kohlensäure	769
Einwirkung von Chloraceton auf Diphenylsulfoharnstoff	770
Tautomerie von Thioharnstoffen	771
Verhalten gemischter Thioharnstoffe gegen Alkyl- und Alkylenhaloide	772
Bildung von Phenylimidophenyl- und Anisylimidoanisylthiocarbamin-säureestern	773
Untersuchung von Chrysoidin- und Amidophenylharnstoff nebst Derivaten	774
Verhalten von Harnstoff gegen Hydrazine: o- und p-Tolylsemicarbazid	775
Bildung und Verhalten von o- und p-Tolyl-, Phenylurazol und Derivaten (Verhalten von Naphthylhydrazinen)	776
Bildung von Diphenylurazin aus Phenylsemicarbazid; Hydantoine	777
Bildung und Verhalten von α -Phenyl-, α -Pseudophenylhydantoin und Derivaten	778
Substituierte Biurete: Phenyl-, Tolyl- und Phenyltolylbiurete	779
Harnsäure und Abkömmlinge:	
Synthese, Constitution der Harnsäure	780
Synthesen der Harnsäure: Isobarbitur-, Isodialursäure	781
Bildung und Verhalten von Trimethyluracil, Methyluracildihydrat	782
Bildung und Verhalten von Aethyl- und Benzylmethyluracil, Dibrom-oxytrimethyluracil	783
Bildung und Verhalten von Monobrom-, Monochlor-, Monoamidotrimethyluracil	784
Darstellung und Verhalten von Trimethylhydroxyxanthin; Untersuchung von Murexoin	785
Eigenschaften, Verhalten, Constitution von Murexoin	786
Polymerisation von o- und p-Tolylecyanat; Darstellung von Theophyllin	787
Salze, Verhalten, Constitution von Theophyllin (Dimethylxanthin)	788
Adenin: salzsaures, salpetersaures Salz, Platin-, Silber-, Chlorzinkverbindungen, Acetyladenin	789
Darstellung, Verhalten von Benzoyladenin, Verhalten, Erkennung von Adenin	790
Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:	
Isolirung höherer Normalparaffine aus Braunkohlenparaffin	791
Einwirkung von Silberoxyd auf Methan und Aethylen	792
Oxydation von Olefinen der Allylkoholreihe	793
Oxydation von Alkoholen der Allylkoholreihe	794
Oxydation von Diallyl: Bildung neuer Erythrite	795
Isomerisation von Kohlenwasserstoffen: Untersuchung von Aethyl- und Dimethylacetylen	796

Isomerisation von Kohlenwasserstoffen: Untersuchung von Propylacetylen, Methyläthylacetylen	797
Isomerisation von Kohlenwasserstoffen: Untersuchung von Isopropylacetylen, Dimethylallen, Hexoylen	798
Isomerisation disubstituierter Acetylene: Untersuchung von Methyläthylacetylen	799
Isomerisation von Dimethylallen	800
Isomerisation von Methylpropyl-, Butyl-, Dimethylacetylen, Untersuchung deren Derivate	801
Einwirkung von alkoholischem Kali auf Allylen: Bildung von Aethylisopropenyläther	802
Untersuchung von Trimethylen, Bildung von Allylalkohol aus Dichlorhydrin	803
Untersuchung von Allylalkohol, Allylacetat, Allylcarboanat; Verhalten von Di- und Epichlorhydrin gegen Natriumamalgam	804
Darstellung, Eigenschaften, Verhalten gegen Allen	805
Einwirkung von Wärme auf Isobutylen	806
Bromirung von Isobutylen; Darstellung von Methylisoallen (viertem Butin) aus Butylchloral	807
Darstellung von Isopropylacetylen aus Methylisopropylcarbonyl	808
Umwandlung von Ceananthyliden und Capryliden in substituierte Acetylene	809
Umwandlung von Methylvalerylacetylen in Hexylacetylen	810
Hydratation des Methylamylacetylen: Darstellung von Aethylamylcarbonyl	811
Brennung des Heptans; Einwirkung von chloriger Säure auf Heptylen	812
Untersuchung von Diisocrotyl und Derivaten	813
Untersuchung der Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_9H_{18} aus Methylresp. Aethyl dipropylcarbinol	814
Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe:	
Constitution des Benzols: Unrichtigkeit der Prismenformel	815
Constitution des Benzols: Nomenclatur der Terephthalsäure-Derivate	816
Constitution des Benzols: Untersuchung von Terephthalsäure, Benzolformeln	817
Constitution des Benzols: „centrische Benzolformel“	818
Nomenclatur geometrisch isomerer Substanzen; Constitution des Benzols: Reductionsproducte der Terephthalsäure	819
Constitution des Benzols: Untersuchung von Dihydroterephthalsäure, deren Methyläther und Methyläthersäure	820
Constitution des Benzols: Untersuchung des Dihydrobromids der 1,4-Dihydroterephthalsäure	821
Constitution des Benzols: Untersuchung von Hexa- und Tetrahydroterephthalsäure und Derivaten	822
Constitution des Benzols: Untersuchung von Tetrahydroterephthalsäure-Hydrobromid	823
Constitution des Benzols: Untersuchung isomerer Hexahydroterephthalsäuren	824
Constitution des Benzols: Untersuchung von Dibromhexahydroterephthalsäuren	825

Constitution des Benzols: Untersuchung von Monobromeis-hexahydro-terephthalsäure	
Constitution des Benzols: Ueberführung von Succinylbernsteinsäure-äther in Dioxysterephthalsäureäther	
Constitution des Benzols: Erörterung der „centralen Bindung“	
Constitution des Benzols: Erklärung der Chinonformel	
Constitution des Benzols: Erörterung der Prismen- und Diagonalformel	
Constitution des Benzols: Untersuchung über geometrische Isomerie	
Configuration des Benzolmoleküls	
Constanten des Benzols	
Ausdehnung, Dichte, spezifisches Volum, Molekularvolum von Benzol	
Synthese aromatischer Verbindungen mittelst Aluminiumchlorids	
Molekulare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe	
Darstellung isomerer Butylbenzole, von Amylbenzol	
Einwirkung primärer Monochloride der Fettreihe auf Benzol	
Einwirkung von Chloracetonitril auf Benzol mittelst Chloraluminium	
Darstellung von Pentaamidotoluen aus Dibromtrinitrotoluen, deren	
Derivate und Salze	
Untersuchung von o-Xylderivaten: o-Xylylphthalimid, o-Xylylphthalaminsäure, o-Xylylamin, o-Xylylthioharnstoff, o-Xylylharnstoff, o-Xylylacetamid, o-Xylylsenföl	
Untersuchung von o-Xylyldiphtalimid, o-Xylyldiamin, o-Diacetylxylyldiamin, o-Dibenzoylxylyldiamin und Derivaten	
Untersuchung von Pentaäthylbenzol und Bromderivat, Pentaäthylbenzolsulfon und pentaäthylbenzolsulfonsauren Salzen	
Untersuchung von Hexäthylbenzol, Tetraäthylbenzol und Derivaten	
Untersuchung isomerer Tetraäthylbenzole und Derivate	
Darstellung von Prehnitol aus Brompseudocumol und Dibrom-m-xylol	
Darstellung, Eigenschaften von benachbartem Dibrom-m-xylol, Unter-	
suchung von Dibromdinitro-m-xylol, m-xylolsulfosauren Salze, Mono-	
bromdinitro-m-xylol, salzsaurem o-Diamido-m-xylol	
Untersuchung von benachbartem Tetramethylbenzol (Prehnitol) und Derivaten	
Untersuchung von Prehnidin und Derivaten, Prehnitenylendiamin, Prehnitenol	
Oxydation von Prehnitol; Darstellung und Eigenschaften von m-Diäthylbenzol und des Kalium-, Baryum- und Kupfersalzes der m-Diäthylbenzolsulfosaure	
Derivate des m-Diäthylbenzols; Darstellung von o-Diäthylbenzol	
Eigenschaften von o-Diäthylbenzol und Derivaten; Untersuchung von Diphenylderivaten: Eigenschaften, Verhalten von Monomethyldiphenyl	
Untersuchung von Monobrommethyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Acetyldiphenyl, Diphenylphenylencarbonyl	
Untersuchung von m-Ditolyl und Derivaten	
Constitution, Verhalten von Stilben	
Hydratation des Tolans	

Hochmolekulare Benzolderivate: Untersuchung von Hexadecylbenzol und Derivaten, von isomeren Methylhexadecylbenzolen	857
Derivate des p-Methylhexadecylbenzols, Untersuchung von Di- und Trimethylhexadecylbenzol	858
Neue Darstellung von Tetraphenyläthylen	859
Neue Synthese des Tetraphenyläthylens	860
Chemischer Charakter der Naphtene (Octonaphten) im kaukasischen Naphta	861
Untersuchung von Hexanaphten; Derivate des Hydrindonaphtens	862
Tetrahydronaphtenderivate: Untersuchung von Tetrahydronaphtalin-carbonsäuren	863
Untersuchung von Hydrindonaphtendi- und -monocarbonsäure	864
Eigenschaften der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure, der o-Xylylen-dichlordimalonsäure, Bildung und Eigenschaften der o-Phenylendi-acrylsäure	865
Eigenschaften der o-Xylylendimalonsäure-Aethyläthers; Darstellung und Eigenschaften von o-Phenylendipropionsäure und Derivaten	866
Synthesen von Kohlenstoffverbindungen mittelst m- und p-Xylol	867
Untersuchung von m-Xylylendimalonsäure, m-Phenylendipropionsäure, deren Salzen und Estern	868
Untersuchung von p-Xylylendimalonsäure, deren Dichlor-, Dinatrium-derivat und Aethyläther	869
Darstellung und Eigenschaften von m-Xylylencyanid und dessen Derivaten, von m-Phenylendiacetsäure	870
Untersuchung von p-Xylylencyanid und Derivaten (p-Phenylendiacetsäure)	871
Pentamethylenderivate: Untersuchung von Methylpentamethylenmono- und -dicarbonsäuren	872
Untersuchung von Derivaten der Methylpentamethylencarbonsäure; Darstellung und Eigenschaften von Methyltetramethylen	873
Hexamethylenderivate: Untersuchung von Methylhexamethylencarbon- und -dicarbonsäure	874
Derivate der Methylhexamethylencarbonsäure: Darstellung eines iso-meren Hexylens	875
Synthese von Heptamethylenderivaten: Darstellung von Isoheptantetra-carbonsäure	876
Bildungsweisen und Derivate des Indens (Inden, Hydrinden, Indon)	877
Untersuchung von Terpenen und deren Abkömmlingen	878
Untersuchung von Citren, Kautschin, Isoterebenthen, Isoterpen, Terpi-nolen, Sylvestren	879
Untersuchung von Pinenen: Lauren, Menthen, Phellandren, Terpinen, Camphen	880
Untersuchung von camphenhaltigen Pinenen, von Sesquiterpenen	881
Theorie, Classification, Constitution von Terpenen	882
Constitution von Australen, Phellandren, Terebenthen, Terpinen, Lauren, Camphen	883
Sauerstoffhaltige Derivate von Terpenen: Menthon, Menthol, Terpin, Terpeneol	884
Constitution von Campherderivaten und Camphen, von Shikimol und Eugenol	885

	Seite
Untersuchung von Terpenen und Derivaten: Dipenten, Sylvestren . .	886
Molekularrefraction, Constitution des Camphens	887
Untersuchung von Nitrosylverbindungen der Terpene	888
Untersuchung von Pinen-Nitrosochlorid und -bromid, Bildung von Limonen-Nitrosochlorid	889
Untersuchung von Limonen-Nitrosobromid, Limonenmonochlorhydrat, Hydrochlorlimonen-Nitrosat, Hydrochlorlimonen-Nitrosochlorid . .	890
Untersuchung von Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid, -Nitrol-p-toluidid, -Nitrosat und Derivaten	891
Nitrosoderivate von Dipenten, Sylvestren, Terpinen	892
Terpene und ätherische Oele: Untersuchung von Links-Limonen . .	893
Pinen, Dipenten aus Limonen, Untersuchung von Dipententetrabromid, von Isonitrosodipenten	894
Untersuchung von Sylvestren, Rechts- und Links-Phellandren; Oxy- dationsversuche in der Terpenreihe	895
Darstellung von Cineolsäure aus Cineol, cineolsaurem Calcium- und Silbersalz, Cineolsäure-Aethyläther	896
Vorkommen von Cineol, Pinen, Phellandren in ätherischen Oelen . .	897
Constitution von Terpenen und des Benzols	898
Classificirung von Terpenen: natürliche, künstliche, Camphene . . .	899
Darstellung von rechtsdrehendem Terebenten aus amerikanischem Terpentinöl	900
Verhalten von Diterebenthyl, Bildung von Diterebenthylen und Derivaten	901
Untersuchung der Kohlenwasserstoffe des Harzöls: Didecen (Ditereben- thyl, Diterebenthyl)	902
Verhalten von französischem Terpentinöl gegen Ameisensäure; Wir- kung der Säuren und Anhydride auf Terpienole	903
Einwirkung von Ameisensäure auf Citren	904
Untersuchung über Terpene (Terpilen, Terpienole, Camphen) . . .	905
Umwandlung von Terpilen in Menthen; Krystallformen von α - und β -Amyrilen; Constitution des Naphtalins	906
Constitution isomerer Naphtalinderivate	907
Darstellung der 1,5- und 1,8-Naphtylaminsulfosäure, Verhalten der Salze	908
Verhalten von α - α -Naphtylaminsulfosäuren gegen Aldehyde, Schwefel- säure, Salpetrigsäure	909
Darstellung, Verhalten isomerer Diazonaphtalinsulfosäuren	910
Darstellung, Verhalten isomerer Naphtylhydrazinsulfosäuren	911
Darstellung, Verhalten isomerer Naphtolsulfosäuren	912
Darstellung, Verhalten der 1,8-Naphtolsulfosäure und deren Salze . .	913
Constitution isomerer Dichlornaphtaline	914
Constitution isomerer Dioxynaphtaline	915
Constitution isomerer Diamidonaphtaline, Bildung von Naphtylendiazo- imid	916
Darstellung disubstituierter Naphtaline aus isomeren Phenylparacon- säuren	917
Darstellung, Verhalten isomerer Monochlorphenylparaconsäuren . . .	918
Darstellung, Verhalten isomerer Monochlornaphtole, isomerer Dichlor- naphtaline	919

	Seite
Constitution von Naphtalinderivaten: isomere Dichlornaphtaline und Derivate	920
Untersuchung von β -Monochlor- α -bromnaphtalin, Bildung eines Isomeren	921
Verhalten von Acenaphten gegen Salpetersäure	922
Darstellung von Dinitroacenaphten, Bildung von Monoamidoacenaphten und Derivaten	923
Bildung von Diamidoacenaphten, Verhalten der Salze, Darstellung, Eigenschaften von Mononitro- γ -naphtochinon und Derivaten	924
Darstellung hoher substituierter Anthracenhydräre; Krystallform des Pyrens	925
Untersuchung von Derivaten des Dianthryls: Dianthryltetrahydrür, Dibromdianthryl, Dichlordianthryl	926

Halogenverbindungen der Fettreihe:

Darstellung von Chloroform aus Aceton	927
Einwirkung von Brom auf Jodoform; Zersetzung von gelösten Jodverbindungen (Jodoform)	928
Darstellung, Eigenschaften von Methyljodoform; Darstellung von Fluoräthyl	929
Eigenschaften. Analyse von Fluoräthyl	930
Untersuchung von Fluormethyl und Fluorisobutyl; Bildung von Propylenjodid aus Allyljodid	931
Bildung von Propylen- und Isopropylenjodid aus Glycerin	932
Chlorirung von Isopropyläthylen: Bildung von Isopropyläthylen-dichlorid	933
Chlorirung des „gemischten“ Amylens: Bildung von α -Aethylallylchlorid	934
Krystallform von Pyrölylen- (Erythren-)tetrabromür	935

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe:

Untersuchung über Halogensubstitutionsproducte des Benzols zur Kenntniss der Benzolstructur	935
Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromderivate des Benzols	936
Untersuchung von Tribromtrinitrobenzol, Triamidotrinitrobenzol, Triamidotrinitrobenzol	937
Verbindung von Tribromtrinitrobenzol mit Tetrabromtrinitrobenzol	938
Einfluss des Lichtes bei der Einwirkung von Halogenen auf aromatische Kohlenwasserstoffe	939
Verhalten von tertiärem Butyl-, von Isoamylbenzol gegen Brom unter dem Einfluss des Lichtes	940
Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Wirkung der Spectralfarben	941
Untersuchung von (2,5-)Dibromcymol, Constitution, Verhalten bei der Nitrirung: Bildung von Dibromdinitrocymol, Monobromdinitro- toluol	942

Bildung von Monobromdinitrotolylanilin, von Dibrommononitrotoluol, Dibromtoluidin aus Dibromcymol	87
Darstellung von Dibromterephthalsäure aus Dibromcymol, Verhalten ihrer Salze und Derivate	91
Darstellung von Dibromcymolsäure aus Dibromcymol, Verhalten der Salze	91
Untersuchung isomerer Monobrom- und Monochlornitrocymole aus Thymol nebst Derivaten	94
Untersuchung von Monobrom- und Monochlordinitrocymol, Bildung aus Cymol	94
Oxydation von Chlor- und Bromcymolen aus Thymol und Cymol	94
Untersuchung von p-Dibrom-, o-Monobrom-, Monochlornitro-p-tolylsäure, Chlorterephthalsäure	94
Darstellung von β -Monochlornaphtalin und β -Monobromnaphtalin aus β -Naphtylamin; Constitution von Dichlornaphtalinen	97
Derivate des α_1 - β_1 -Dichlornaphtalins, Dichlordinitronaphtalin	97
Untersuchung, Constitution von α_1 - β_1 -Dichlornaphtochinon und Derivaten; Darstellung, Eigenschaften von Octonaphtiljodid	97
Einwirkung von Brom auf Hydrüre des Acenaphtens: Bildung, Eigenschaften von Dihydroacenaphtendibromid (Krystallform), Monobromacenaphten	97
Bildung, Eigenschaften von Tetra- und Dihydrodiphenyldibromid; Bildung, Eigenschaften (Krystallform) von Monobromtetrahydrodiphenyldibromid, von Monobromdihydrodiphenyldibromid	97
Einwirkung von Chlor auf Acenaphten; Untersuchung von Halogenadditionsproducten des Dianthryls	97
Hexachlor-, Hexabromdianthryl, Dibromdianthryloctobromid	97
Nitroverbindungen der Fettreihe:	
Constitution nitrirter Fettkohlenwasserstoffe	97
Nichtexistenz eines zweiten Nitroäthans	97
Einwirkung von Alkalien auf die Nitroverbindungen der Grenzkohlenwasserstoffe	97
Einwirkung der Jodanhydride von Grenzalkoholen auf Natriumnitroäthan	97
Einwirkung von Zinkäthyl auf die Nitroverbindungen der Fettreihe und deren Bromderivate	97
Verhalten von Nitromethan, Bromnitroäthan, Nitrobenzol gegen Zinkäthyl; Untersuchung von Amylennitrosat und Derivaten	97
Bildung, Eigenschaften, Verhalten von Amylennitrosocyanid, von Ketoxindimethylelessigsäure	97
Bildung von Amylennitrolpiperidid und seiner Ketonbase	97
Krystallform von Amylennitrosat	97
Nitroverbindungen der aromatischen Reihe:	
Darstellung von Di- und Trinitrophenol aus Jodbenzol	97
Oxydation nitrirter Benzolderivate durch Ferricyankalium: Mono- β -nitro-p-tolylsäure aus Mononitro-p-xylo	97

	Seite
Bildung von β -Monoamido-p-toluylsäure und deren Salzen	966
Bildung von β -Mononitroisophtalsäure aus Mononitro-m-xylol	967
Darstellung von Mononitrocynol, Oxydationsproducte desselben (p-Tolyl-methylketon)	968
Untersuchung isomerer o-Dinitrostilbene	969
Verhalten von Salpetersäure gegen Nononaphthen	970

Amine der Fettreihe:

Verhalten von Urannitrat gegen Amine; Krystallform, Zusammensetzung von nicht regulären Doppelsulfaten von Aluminium und Aminen	971
Bildung von Aminen der Fettreihe aus den Alkylchloriden	972
Bildung von Aethylaminen, von Propylaminen	973
Bildung, Eigenschaften, Verhalten von Isobutyl-, Isoamyl-, Capryl-, Benzylaminen, Trennung der Isobutylamine mittelst Oxalsäure-äther	974
Einwirkung von Alkylchlorid auf Ammoniak: Bildung von Triäthylamin und Tetraäthylammonium; Untersuchung über Anhydrobasen aliphatischer Diamine; Verhalten von Diacetyläthylendiamin, Bildung von Aethylenäthyldiamin	975
Untersuchung von Aethylenbenzenyl-, Trimethylenäthylenyl-, Trimethylenbenzenyldiamin	976
Einwirkung von Wärme auf Tetramethylammoniumsalze	977
Zersetzung von Tetramethylammoniumsulfat, -oxalat, -carbonat, -sulfid, -phosphat	978
Einwirkung von Kalium auf Tetraalkylammoniumjodid; Darstellung von Aethylaminderivaten mittelst Bromäthylphtalimid	979
Darstellung, Eigenschaften von β -Bromäthylamin und dessen Salzen; Bildung von Oxäthylcarbaminsäureanhydrid	980
Bildung, Eigenschaften von Oxäthylphtalaminsäure und β -Oxäthylphtalimid, Bildung von β -Oxäthylamin und dessen Salzen	981
Einwirkung von Phtalimidekalium auf Trimethylenbromid: Bildung von Trimethylenphtalimid, Trimethylenphtalaminsäure, Brompropylphtalimid, Oxypropylamin	982
Bildung, Eigenschaften von β - und γ -Brompropylamin, von Trimethylenamin und Salzen, Bildung der Base $C_6H_{14}N_2$, Verhalten ihrer Salze	983
Verhalten von β -Bromäthylamin gegen Silberoxyd: Bildung von Vinylamin, Verhalten der Salze (Pikrat, Vinylaminwismuthjodid, Gold-doppelsalz)	984
Bildung von β -Aethylaminderivaten aus Vinylamin; Darstellung von Vinylamin	985
Bildung von β -Oxäthylamin; Bildung von Amidoäthylschwefelsäure aus Silbersulfat und Bromäthylaminbromhydrat; Krystallform von Vinylaminpikrat	986
Krystallform von Bromäthyl- und γ -Brompropylaminpikrat; Untersuchung von Äthylaminderivaten: Monobromäthylamin	987
Untersuchung von Dibrompropylderivaten des Isobutyl- und Äthylamin	988

Untersuchung über Septdecylamin, dessen Chlorhydrat und Monobenzoyleverbindung, Bildung von septdecyldithiocarbaminsaurem Septdecylamin	1
Bildung, Eigenschaften von Di-septdecylthioharnstoff, Septdecylsenfö1, Mono-septdecylthioharnstoff, α -Phenyl-septdecylthioharnstoff, Di-septdecylthioharnstoff, Mono-septdecylthioharnstoff, Septdecylurethan, α -Phenyl-septdecylthioharnstoff	1
Darstellung, Eigenschaften von Aethylenimin, Verhalten der Salze	1
Bildung von Diäthylenimin (Piperazidin) aus Aethylenimin; Untersuchung der nächst höheren Homologen des Aethylendiamins	1
Untersuchung von Dipropylendiamin und Derivaten	1
Bildung, Eigenschaften von Dibenzylidenpropylendiamin, Propylendi- β -amido- α -crotonsäure-Aethyläther, Xenylenpicazin	1
Untersuchung von Trimethylendiamin und Derivaten: Bildung, Eigenschaften von Diacetyltrimethylendiamin	1
Bildung, Eigenschaften von Dibenzoyltrimethylendiamin, Trimethylenoxamid, Trimethylenoxaminsäure	1
Vorkommen von Butyl-, Isoamyl-, Hexylamin, Dihydrolutidin im Leberthran	1
Darstellung von Dihydromethylutidin aus Leberthran; Eigenschaften des Jodürs	1
Gewinnung, Eigenschaften von Asellin und dessen Salzen, von Morrhuin und dessen Salzen aus Leberthran	1
Identität von Putrescin mit Tetramethylendiamin; Untersuchung der Additionsfähigkeit des Hexamethylenamins für Halogene	1
Verhalten des Hexamethylenamins gegen salpetrige Säure	1
Darstellung von Trimethylen-trinitrosoamin aus Hexamethylenamin	1
Verhalten von Hexamethylen-tetramin gegen Acetessigäther: Bildung von Hydrolutidincarbonsäureäther	1
Krystallform des sauren Aethoxyläthylamin-oxalats, des Dipropylcarbinolamin-Chloroplatinats; Synthese von Oxypropylendiisoamylamin	1
Eigenschaften von Salzen des Benzoesäureäthers des Oxypropylendiisoamylamins	1
Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetal: Bildung, Eigenschaften von Acetalamin	1
Darstellung, Eigenschaften von Diacetalamin; Darstellung von Glyoxalbutylin	1
Darstellung von Oxalinbasen: Oxalmethyl-, Oxaläthyl-, Oxalpropylbutylin	1
Oxalisobutyl-, Oxalbutyl-, Oxalisoamylbutylin, Glyoxalisobutylin	1
Oxalmethyl-, Oxalpropyl-, Oxalisoamylisobutylin; Untersuchung von Glyoxalönanthilin; Pyrrolreactionen	1
Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrrol-derivate (Carbopyrrolsäure)	1
Darstellung und Eigenschaften von Dihydrotetramethylpyridin und Derivaten, Bildung von Parpevolin	1
Einwirkung von Salzsäure auf Pyrrole, auf C-Isopropylpyrrol	1
Derivate des unsymmetrischen Dimethylpyrrols	1

Untersuchung von $\alpha\beta'$ -Dimethyl- α' -acetylpyrrol, von m-Dimethylpyrrol-dicarbon säureimid	1015
$\alpha\beta'$ -m-Dimethylpyrrocoll aus m-Dimethylpyrroldicarbon säureimid	1016
Krystallformen von Acetylisopropylpyrrol und Acetonpyrrol; Oxydation von N-Methyl-C-Acetylpyrrol	1017
Verwandlung von N-Methyltetrabrompyrrol in Dibrommaleinmethylimid	1018
Umwandlung der N-Methyldibrompyrrolketocarbonsäure in Dibrommaleinmethylimid; Bildung zweier isomerer Pyrrolylentetrabromide	1019
Untersuchung von Pyrrolidin und Derivaten	1020
Einwirkung von Pyridin auf Metallsalze: Zinkchlorid-, Kupferchloridpyridin; massanalytische Bestimmung des Pyridins	1021
Eigenschaften von Kupfersulfatpyridin, von Kupferchlorürpyridinen	
Untersuchung von Cadmium-, Quecksilber-, Calcium-, Kobaltchloridpyridin	1023
Untersuchung über Pyridin- und Piperidinbasen; Untersuchung von γ -Picolin und γ -Pipicolin	1024
Untersuchung von β -Picolin; Constitution des Aldehydcollidins	1025
Darstellung und Eigenschaften von Parvolin und dessen Salzen	1026
Oxydation, Constitution von Parvolin; Bildung von Pyridin- und Piperidinbasen aus Aldehydammoniak mit Aceton	1027
Untersuchung von Collidinhexahydrür und dessen Salzen	1028
Darstellung höherer Homologe der synthetischen Pyridine und Piperidine	1029
Eigenschaften, Verhalten von n-Propyllutidin, Hexyllutidindicarbon säure, n-Hexyllutidin	1030
Darstellung, Eigenschaften von symmetrischem Trimethylpiperidin und asymmetrischem Parpevolin	1031
Darstellung, Eigenschaften von symmetrischem Propyl-, Isobutyl-, Hexyllutidin; Wirkung von Piperidinbasen	1032
Untersuchung der Pyridinbasen (Lutidine) aus Steinkohlentheer	1033
Untersuchung von isomeren Picolinen, von Collidin und Steinkohlentheer	1034
Bildung der α -Methyl- α - γ -pyridindicarbon säure; Abscheidung von reinem Pyridin aus Rohpyridin	1035
Darstellung, Eigenschaften von Dipicolylmethan und dessen Salzen, Dipipecolylmethan	1036
Derivate des Dipipecolylmethans; Darstellung von Dipyridyl aus picolinsaurem Kupfer	1037
Einwirkung von Chlor auf Pyridin: Bildung von Pyridinchlormethylatderivaten	1038
Einwirkung von Chlor auf Piperidin: Bildung von Dichloroxyacetyl-piperidin; Darstellung von α -Furfuräthanpyridin	1039
Bildung von α -Furfuräthanpiperidin; Bildung, Eigenschaften von Piperylenchlorstickstoff	1040
Untersuchung von tertiärem Phenylpiperidin und o-Nitrophenylpiperidin	1041

	Seite
Bildung, Eigenschaften von p-Chlor-o-nitro-, p-Chlornitroamido-, p-Amidophenylpiperidin	1042
Oxydation des Piperidins: Untersuchung von Benzoylpiperidin und Derivaten; δ -Amidovaleriansäure	1043
Bildung, Eigenschaften von Oxypiperidin, m-Mononitrobenzoylpiperidin	1044
Bildung, Eigenschaften von m-Amidobenzoylpiperidin, der m-Nitrobenzoyl- δ -amidovaleriansäure und deren Salze	1045
Bildung, Eigenschaften von o- und p-Monobrombenzoylpiperidin und Derivaten	1046
Bildung, Eigenschaften von Salicyl-, p-Oxybenzoylpiperidin; Darstellung von Piperidinfarbstoffen	1047
Krystallform von Amyleunitrolpiperidin; Untersuchung von Dipiperidyl und Salzen	1048
Untersuchung von Dipicolyl und Salzen; Untersuchung von Azolen: Oxazole, Thiazole, Imidazole, Selenazole, echte Azole, Isazole . .	1049
Umlagerung von Rhodanketonen in Oxythiazole und deren Reduction zu Thiazolen: Untersuchung von Rhodanacetophenon	1050
Bildung, Eigenschaften von Carbamintioacetophenon, von α -Phenyl- μ -oxythiazol, von μ -Chlorthiazol	1051
Bildung und Eigenschaften von α -Methyloxythiazol, α -Methylthiazol, Phenylthiazol	1052
Untersuchung der Senfolessigsäure (Dioxythiazol) und deren Derivate; Untersuchung über Amidothioazole und Isomere	1053
Bildung, Eigenschaften von α -Methyl-, α -Phenyl- μ -amidothiazol und Salzen	1054
Bildung, Eigenschaften von Thiazolazoresorcin; isomere Monoalkylamidothiazole	1055
Darstellung, Eigenschaften von α -Phenyl- μ -methylamido- und α -Phenyl-N-methyl- μ -imidothiazol; Darstellung höher substituierter Thiazole und Thiazoline	1056
Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline: Untersuchung von 1, 3, 5-Triphenylpyrazol	1057
Untersuchung von Triphenylmethylpyrazin, Triphenylbrompyrazol, Triphenylpyrazolin	1058
Untersuchung von Triphenylpyrazolintribromid; Identität von Metapyrazolon mit Glycolylharustoff	1059

Amine der aromatischen Reihe:

a) Eigentliche Amine:

Gesetzmäßigkeit bei der Substitution aromatischer Amine; Methylierung von 1, 3, 5-Xylidin	1060
Untersuchung von 1, 2, 3, 4, 5-Tetramethylamidobenzol; Bildung primärer Amine; Untersuchung der Campherbasen	1061
Constitution von Bornylamin, Camphylamin	1062
Einwirkung von Epichlorhydrin auf Anilin: Bildung von Glycerindianilid	1063

Inhaltsverzeichnis.

XLI

Seite

Untersuchung von Oxypropylendiphenyldiamin; Verbindungen von Anilin mit Halogenkupfer	1064
Verbindungen aromatischer Amine mit Metallsalzen; Acetylverbindungen aus Aminen	1065
Condensation aromatischer Amine (Toluidin) mit m-Nitrobenzaldehyd	1066
Condensation von p-Amidoisobutylbenzol mit p- und m-Nitrobenzaldehyd	1067
Condensation von m-Xylidin mit p- und m-Nitrobenzaldehyd	1068
Bildung, Eigenschaften von p- und m-Mononitrophenyldiamido-m-xylylmethan, dessen Salzen und Derivaten	1069
Untersuchung von Thioderivaten secundärer und tertiärer aromatischer Amine	1070
Untersuchung von Thiodiäthyl-, Oxydimethyl- und -diäthylanilin, von Dithiodiphenylamin	1071
Bildung von Thiomethyldiphenylamin; Untersuchung von Alloxandisulfiten der Amine	1072
Darstellung, Eigenschaften von Alloxananilindisulfit und Homologen, von Alloxanbenzidin-, -tolidin-, -amidobenzoësäuredisulfit	1073
Untersuchung von Alloxandisulfiten der Asparaginsäure, des Pyridins, Piperidins, Chinolins, Picolins, Strychnins, Brucins, Veratrin, Morphins, Cinchonins, Chinins, Ammoniums	1074
Condensation secundärer, aromatischer Amine mit Chloralhydrat; Einwirkung von Thiophosgen auf secundäre Amine	1075
Darstellung, Eigenschaften von Urethanen und Carbaminsäureestern secundärer Amine	1076
Darstellung, Eigenschaften von Dimethyl-, Diäthyl-, Methyläthyl-, Dipropyl-, Methylpropyltriphenyldithiobiuret	1077
Darstellung, Eigenschaften von Aethylpropyltriphenyldithiobiuret; Untersuchung von Derivaten des o-Tolidins	1078
Darstellung, Eigenschaften von o-Dikresol aus o-Tolidin; Untersuchung von Dibenzoyl-o-tolidin	1079
Untersuchung von Tolidylanfölen, von o-Dikresolderivaten; Identität von p-Amidoisopropylbenzol mit Cumidin	1080
Untersuchung von o-Amidoisopropylbenzol; saure Sulfate des Dimethylanilins und des Diphenylamins	1081
Amine und Amide aus Nitroanilinen: Untersuchung von Methyl-p-nitroanilin und Derivaten	1082
Untersuchung von Methyl-m-nitroanilin und Derivaten, von Aethyl-p-nitroanilin und Derivaten	1083
Untersuchung von Benzyl-p-nitroanilin und Derivaten; Krystallform von Nitrobenzylamin und Pentamethylanilin	1084
Krystallform von Amylennitrolanilin, von Amylennitrol-p-toluidin, deren Chlorhydrate und Nitrosoderivate	1085
Krystallform von Amylennitrol-o- und -p-toluidin (Chlorhydrat, Nitrosoverbindung), von Terpinennitrolmethylamin	1086
Krystallform von Terpinennitroläthyl-, -amylamin, von Terpinennitrolpiperidin	1087
Darstellung von Nitraminen aus Nitrophenolen: Dinitroanilin und Homologe	1088

Darstellung und Eigenschaften von Pentaamidobenzol und Derivaten; Darstellung von Cuminylanilin und dessen Salzen	1
Darstellung von Cumintoluidin, von Cuminyltoluidin, dessen Salzen und Derivaten, von Cumin- und Cuminylamidophenol	1
Cuminamidodimethylanilin und Cuminylamidodimethylanilin, Dar- stellung des krystallisirten Hydrocuminamids, Eigenschaften, Zer- setzung	1
Untersuchung von Dinitrobenzidin; chlorwasserstoffsaurer Salze des Benzidins	1
Calorimetrische Untersuchung der Chlorhydrate des Benzidins	1
Einwirkung von p-Toluidin und Anilin auf Phloroglucin	1
Bildung von Tri-p-tolyltriamidobenzol, Darstellung von symmetrischem Triphenyltriamidophenol und Derivaten	1
Beziehungen zwischen Azophenin und Chinonaniliden: Untersuchung von Anilidoäthoxy- und Anilidomethoxybenzochinonanil	1
Untersuchung von Tri- und Tetrachlorazophenin; Anilido- und p-To- luidotoluchinonverbindungen	1
Untersuchung von Dibrom- und Dichloranilidonaphtochinonanil	1
Untersuchung von Azophenin und Indulinen, Darstellung von Phenyl- safranin aus Nitrosodiphenylamin	1
Salze des Phenylsafranins, Untersuchung von Rosindulin	1
Salze und Verhalten des Rosindulins	1
Anhydrobasen des unsymmetrischen m-Xylidins	1
Amidoderivate des m-Xylols: m-Xylamin und Salze	1
m-Xylylthioharnstoff, m-Dixylylthioharnstoff, m-Xylylenföhl, m-Xylyl- harnstoff, m-Dixylylharnstoff, m-Xylylphenylharnstoff, m-Benzoyl- xylylamin	1
m-Xylylendiamin, Salze und Derivate	1
Derivate des p-Amidoisobutylbenzols: Monobromamidoisobutyl- benzol	1
m-Mononitro-, m-Monoamidoisobutylbenzol und Salze	1
Darstellung von m-Acetamido- und m-Amidonitroisobutylbenzol; β -Di- amidoisobutylbenzol, β -Phenanthroisobutylphenazin	1
β -Benziloisobutylphenazin, Bromnitroamidoisobutylbenzol, Bromdi- amidoisobutylbenzol und Derivate	1
Phenanthro-, Benzobromisobutylphenazin; Dibromisobutylbenzol, p-Monoamidoisobutylbenzol	1
Darstellung von v-m-Xylidin, Verhalten der Salze, Tabelle über ver- schiedene Xylidinsalze, Eigenschaften von Xylenol	1
Verhalten von aromatischen Aminen gegen Dichloräther oder Mono- chloraldehyd; Einwirkung von Aminen auf Hydrobenzamid	1
Verhalten aromatischer Amine gegen Fluorsilicium	1
Darstellung, Eigenschaften von Trinitrosodimethylanilindisilico-, Di- pyridindisilico-, Tripyridindisilicotetrafluorid; Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin	1
Verhalten von Mono- und Dimethylanilin gegen Schwefel	1
Untersuchung von p-Nitrosoanilin, Eigenschaften des Natriumsalzes, Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Nitrosoanilin	1
Darstellung und Verhalten isomerer Nitrosotoluidine	1

Untersuchung von m-Oxynitrosodiphenylamin und p-Nitroso-m-oxydiphenylamin	1118
Darstellung und Eigenschaften von p-Amido-m-oxydiphenylamin; Krystallform von Diphenylacetylamin	1119
Krystallform von Nitrosolophin; Einwirkung von salpetriger Säure auf Basen, Untersuchung von Benzenylamidin und dessen Di- nitrosoverbindung	1120
Dinitrosobenzenylamidinsalze; Untersuchung von Derivaten aus Brenz- catechin mit Alkylendiaminen	1121
Derivate des Aethylen-o-phenylendiamins; Untersuchung von Propylen- o-phenylendiamin	1122
Verhalten von m-Phenylendiamin gegen Schwefelkohlenstoff; Zer- setzung von Aniliden in der Hitze	1123
Diketopiperazinverbindungen aus Aniliden; Untersuchung von Alkyl- derivaten des Benzylamins	1124
Reduction des Amarins	1125
Untersuchung von m-Xylobenzylamin und dessen Salzen	1126
Eigenschaften des m-Xylobenzylalkohols; Verhalten von Brom gegen o-Acettoluid in der Hitze	1127
Darstellung und Eigenschaften von Acetylglycolyl- und Glycolyldibrom- o-toluidid	1128
Fiazinderivate aus aromatischen, halogensubstituierten Acetamidoderi- vaten	1129
Darstellung von Brom- und Chloracetyl-o-tolylglycin; Verhalten von o-Tolylglycinylo-tolylglycin	1130
Darstellung und Verhalten des Nitramins von Tetramethyl-m-phenylen- diamin	1131
Untersuchung von Derivaten des Tetramethyldiamidodiphenylmethans	1132
Krystallform von Benzenylamidinsalzen	1133
Reductionsproducte von v-s-Dinitro-p-acettoluid	1134
Untersuchung von Mononitrooxyäthylenyldiamidotoluol, Oxäthylenyltri- amidotoluol und Dinitrodiäthylenyltetraamidoditolyl	1135
Untersuchung von Nitroderivaten des Phenyl- β -naphthylamins	1136
Untersuchung von Mononitroamidophenyl- β -naphthylamin und Deri- vaten	1137
Verhalten von Schwefelammonium gegen Dinitroverbindungen: o-p-Di- nitrophenyl- α -naphthylamin und Derivate	1138
Bildung von Nitroazoimidophenyl- α -naphthylamin, Darstellung von Mononitro-o-phenylendiamin	1139
Darstellung, Verhalten von Mononitrophenopheuanthrazin gegen Schwefelammonium, Bildung von Nitroäthylen-o-phenylen- diamin	1140
Einwirkung von Schwefelammon auf o-p-Dinitromethylanilin; Basen aus Bromacetophenon und Säureamiden	1141
Nitro-, Amido-, Hydro-, Benzoylverbindung der Acetamidbase $C_{10}H_9NO$ Constitution der Acetamidbase $C_{10}H_9NO$: m-s-Methylphenyl-, Phenyl-, Diphenyloxazol	1143
Verhalten von p-Tolyl-naphthylamin gegen Nitrosodimethylanilin	1144
Darstellung von Tetrahydro- β -naphthylamin	1145

	Seite
Salze des Tetrahydro- β -naphtylamins	1146
Acetyl-, Benzoyl- und Harnstoffderivate von Tetrahydro- β -naphtylamin	1147
Darstellung und Verhalten von Diazoamido- β -tetrahydronaphtylamin	1148
Verhalten von Acetyltetrahydro- β -naphtylamin gegen Brom; Bildung und Eigenschaften von Valerylnaphtylamin	1149
Verhalten von α -Tetrahydronaphtylamin und dessen Salzen	1150
Acetyl- und Harnstoffderivate des α -Tetrahydronaphtylamins	1151
Darstellung, Verhalten von α -Tetrahydronaphtol, Einwirkung von Brom auf Tetrahydro- α -naphtylamin, Oxydation desselben	1152
Untersuchung von Dimethyl- α -naphtylamin, dessen Salzen und Derivaten	1153
Dimethylnaphtylamincarbon- und -sulfosäuren	1154
Verhalten von Dimethylnaphtylamin gegen Benzaldehyd, Darstellung von Diäthylnaphtylamin	1155
Darstellung isomerer Naphtylendiamine	1156
Thioderivate des β -Dinaphtylamins	1157
Basen aus den isomeren Dinaphtylsulfoharnstoffen	1158
α -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäure-Methyl-, -Aethyläther und Derivate	1159
Darstellung und Verhalten des β -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiomethyls und dessen Homologen	1160
α -Naphtylcarbaminthio- und -dithiosäure-Methyl- und -Aethylenäther	1161
Verhalten von α -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäure-Methyläther gegen Cyan	1162
Verhalten von Phenylthiocarbaminsäure-Methyl- und -Aethylenäther gegen Chloressigsäure	1163
 b) Chinoline und Verwandtes:	
Verhalten von Chinolin gegen o-Toluidin, Bildung von Pseudo- <i>flav</i> - <i>auilin</i>	1164
Salze und Derivate des Pseudo <i>flav</i> anilins, Bildung und Eigenschaften von Pseudo <i>flav</i> enol	1165
Mono <i>nitro</i> - und Oxypseudo <i>flav</i> enol; Bildung von Pseudo <i>flav</i> olin	1166
Bildung und Eigenschaften von Tetrahydropseudo <i>flav</i> enol; Constitution des Pseudo <i>flav</i> enols	1167
Entstehung von Phenylchinolinderivaten: Monoamido-p-phenylchinolin	1168
Oxydation, Constitution von Monoamido-p-phenylchinolin	1169
Bildung von p-Monoamido- α -phenyl-p-oxychinolin, Verhalten von dessen Salzen und Derivaten	1170
p-Oxy- α -phenyl-p-oxychinolin und Salze	1171
Darstellung und Eigenschaften von β - γ -Dimethylcarbostyryl und dessen Chinolinderivaten	1172
β - γ -Dimethylchinolin und Salze: Bildung von p- γ -Dimethylcarbostyryl	1173
Darstellung von p- γ -Dimethylchinolin und dessen Salzen, von o- γ -Dimethylcarbostyryl und dessen Salzen	1174

Darstellung von m-γ-Dimethylcarbostyryl; Bildung von β-Phenylamido-phenylacrylsäurederivaten	1175
Darstellung von Phenylloxichinolin aus Benzoylessiganilid	1176
Eigenschaften von α-Phenylchinolin-Salzen; Beschreibung von Chinolin Ceriumnitrat; Chinolinsynthesen mittelst Acetylaceton und Derivaten	1177
Molekulare Umlagerung in der Chinolinreihe: Untersuchung an Nitroshydrochinolin	1178
Molekulare Umlagerung von Nitroshydrotoluchinolin	1179
Constitution der β-Chinolinderivate und der m-Chlorchinoline; Verhalten von Chinolin gegen Schwefelsäure; Chinolinderivate aus Isatinsäure	1180
Isomere m-Monobromchinoline und Derivate	1181
m-Monobrom-α- und -β-nitrochinoline; ana-Monobrom-α- und -β-nitrochinoline; o-Mononitro-p-oxychinolin	1182
Dimethyloxichinolin; Oxydationsproducte des Pyα-Pyα-Dichinolyls; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin und äthylmalonsaures o-Toluidin	1183
Chinolin- (Carbostyryl-) und Toluchinolinderivate aus äthylmalonsaurem Anilin und äthylmalonsaurem o-Toluidin	1184
Bildung und Verhalten von α-Monochloroxybutyranilid und α-Dichlorbutyranilid; Bildung von Phenyl- und o-Toluid-o-Tolylcarbyleamin	1185
Einwirkung von Schwefel auf Chinaldin: Darstellung und Eigenschaften von α-Monoamidolepidin und Salzen	1186
Synthese von α-γ-Dimethyl-p-toluchinolin	1187
Salze und Jodmethylat des α-γ-Dimethyl-p-toluchinolins	1188
Darstellung schwefelhaltiger Abkömmlinge des Chinolins: α-Thiochinolin	1189
Bildung von α-Thiochinolindisulfid; Darstellung von Aethyl-α-thiochinolin und Salzen	1190
Darstellung von γ-Methylcarbostyryl, Umwandlung in γ-Methyl-α-thiochinolin	1191
Darstellung und Eigenschaften von γ-Methyl-α-äthylchinolin, α-Methyl-γ-thiochinolin	1192
Darstellung von Lepidinverbindungen: Benzyllepidin, p-Oxybenzylidenlepidin	1193
p-Oxybenzyl-, o-Oxybenzyliden-, m-Nitrobenzylidenlepidin	1194
o-Oxybenzyllepidin, m-Amidobenzylidenlepidin	1195
m-Oxybenzyliden-, m-Oxybenzyllepidin; Synthese von α-Phenyl-γ-oxychinaldin	1196
Homologe des Oxychinaldins: o- und p-Methyl-γ-oxychinaldin	1197
o-p-Dimethyl-γ-oxy- und -γ-chlorchinaldin, Phenylamidodimethylchinaldin	1198
o-p-ana-Trimethyl-γ-oxychinaldin, Nitrodimethyloxichinaldincarbon-säure	1199
α- und β-Naphto-γ-oxychinaldin; Synthese von Dioxychinaldinderivaten	1200
p-Methoxy-γ-oxy-, p-Methoxy-γ-chlor-, p-γ-Dimethoxychinaldin	1201

	Seite
Derivate von p-Methoxy- γ -oxychinaldin, o-Methoxy- γ -oxychinaldin	1202
Constitution von γ -Oxychinaldin, Derivate desselben	1203
Chinaldyläthylcarbonat, Chinaldylbenzoat, Amido- γ -oxychinaldin	1204
γ -Oxychinaldinaldehyd, dessen Salze, γ -Oxychinaldin- β -carbonsäure	1205
Trimethyloxychinaldinhydrazid, γ -Oxychinaldinsulfosäure	1206
Diazoxychinaldinanhydrid, Amidochinaldin, Chlornitrochinaldin	1207
Nitroamido-, Diamidochinaldin; Darstellung von α - und β -Dimethylnaphtochinolin	1208
Dioxyäthylidichinolin aus Tetraoxyäthylbenzidin	1209
Isochinolin und Derivate: Isochinolinäthylbromid	1210
Isochinolinbenzylchlorid, Isochinolinphenacylbromid, Isochinolinphenacylnitrat	1211
Krystallform von Isochinolinroth, c-Isopropylcinamylpyrrol, c-Acetyl-c-isopropylpyrrol, Acetopyrrol, jodwasserstoffsäurem Benzylimidobenzylcarbaminthioäthyl und -methyl; Isochinolin und Derivate: γ -Methylisochinolin	1212
Isochinolin und Derivate: Isochinolinjodmethylat	1213
Hippuroflavin aus Hippursäure-Aethyläther	1214
α -Stilbazol, Salze und Derivate: Dihydro- α -stilbazol	1215
Reduction des α -Stilbazols: α -Stilbazolin	1216
Oxydation von α -Stilbazol: Picolinsäure; Methylstilbazol und seine Reactionsproducte	1217
Salze des Methylstilbazols, Methylstilbazolbromid	1218
Dihydromethylstilbazol und Salze, Methylstilbazolin	1219
β' -Aethyl- α -stilbazol aus β' -Aethyl- α -methylpyridin	1220
Salze des β' -Aethyl- α -stilbazols	1221
Dihydro- β' -äthyl- α -stilbazol und Salze, Octahydro- β' -äthyl- α -stilbazol oder β' -Aethyl- α -stilbazolin	1222
Dibrom- β' -äthyl- α -stilbazol; 1,5-Diphenylpyrazolin aus Zimmtaldehyd; Untersuchung über Aldine (Ketine)	1223
Tetraphenylaldin, Tetranitrotetraphenylaldin	1224
Diphenylaldin (Isoindol) aus Esoamidoacetophenon, Salze des Esoamidoacetophenons	1225
Reduction des Pyrrolenphtalids, Bildung von Pyrrolenhydrophthalid	1226
Krystallform von Pyrrolenhydrophthalid; Diamidopyren, Pyrenolin; Verhalten von Phenylhydrazin gegen aromatische Carbodiimide (Carbodiphenylimid)	1227
Phenylhydrazoncarbodiphenyl-, -carboditolyamin und Derivate	1228
Benzazimid und Salze	1229
Methylbenzazimid aus Benzazimidnatrium	1230
o-Monoamido-benzäthylamid aus Anthranilcarbonsäure (Isatosäure), Aethylbenzazimid, Zersetzung von Aethylbenzazimid	1231
Aethyl-, Methylamidobenzamid und Nitrosoderivate	1232
Verbindungen von Pyrazolbasen mit Alloxan: Phenylmethylpyrazolon-tartronylharnstoff und Derivate	1233
Antipyrin-tartronylharnstoff, Phenylmethylmethoxypyrazolon, Phenylmethylmethylenpyrazolon, Phenylmethylpyrazolonmalonylharnstoff	1234
Hydrierte Oxychinoxaline: Dihydrooxy-, Oxytoluchinoxalin	1235

Dihydromethyl- und Methoxytoluchinoxalin	1236
Dimethylhydroxytoluchinoxalin und Derivate	1237
Säuerung, Oxydation von Dimethylhydroxytoluchinoxalin	1238

Diazo- und Azoverbindungen; Ketoxime; Hydrazine; Indigo:

a) Diazo-, Azoverbindungen und Verwandtes:

Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe; Diazomethyluracil . . .	1239
Verhalten von Diazomethyluracil gegen Hitze, gegen Reagentien . .	1240
Darstellung, Zersetzung von Mononitrodimethyluracil	1241
Darstellung, Eigenschaften, Bildung von Isoxanthin aus Dimethyluracil	1242
Verhalten von Diazobenzol gegen Blutlaugensalz: Bildung von $C_{18}H_{18}O_2$	1243
Verhalten von Diazo- α -naphthylamin gegen Ferrocyankalium; Untersuchung über die Zersetzung von Diazoverbindungen in Ameisensäure und Essigsäure	1244
Darstellung von Phenylendiazosulfid aus Monoamidophenylmercaptan	1245
Verhalten der isomeren Diazobenzoësäuren gegen Alkohole	1246
Verhalten der isomeren Diazobenzoësäuren gegen Phenol	1247
Bildung von o-Tetraazodiphensäure, Umwandlung in di-m-Diphensäure	1248
Constitution gemischter Azoverbindungen: Untersuchung von Benzolazobitroäthan, Benzolazocetessigäther, Benzolazoaceton, dessen Methylderivat und Acetylderivat, Verhalten von Diazobenzchlorid gegen Dinitrophenylessigäther, von Dibromnitroäthan gegen Phenylhydrazin	1249
Benzolazopropionsäure, Tartrazine; Beziehungen zwischen Azoverbindungen und Hydraziden	1250
Benzolazomethylacridin aus Phenylhydrazin und Acridylaldehyd; Constitution gemischter Azoverbindungen	1251
Brenztraubenaldehydrazon (Benzolazoaceton) und Derivate	1252
Verhalten von Phenylhydrazonacetylglyoxylsäure-Aethyläther gegen Phenylhydrazin: Bildung von (1)-Phenyl- (3-) methylpyrazolon- (4-) azobenzol	1253
Brenztraubenaldehydosazon, Phenylhydrazobrenztraubensäure . . .	1254
o- und p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure; o-Tolylhydrazopropionsäure	1255
Phenylhydrazonpropionylameisensäure, Darstellung von Brenztraubenaldehydrazon	1256
Diacetylhydrazon, Propionylacetylhydrazon	1257
Verhalten von Phenyl-, o- und p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure gegen Hitze	1258
Substitutionsproducte des p-Azotoluols: o-Monobromazotoluol . . .	1259
Verhalten der Bromazotoluolsulfosäure und deren Salze, m-Bromazotoluol	1260
Isomere Bromazotoluolsulfosäuren; Azotoluole	1261
Isomere Azoxytoluole, Di- und Trinitroazotoluole	1262
Tetranitroazotoluol; Mono- und Dinitroazotoluol; Untersuchung über Azoxylöle	1263

„Benachbartes“ Azo-o- und Hydrazo-o-xytol aus o-Nitroxylol	1
„Unsymmetrisches“ Azo- und Hydrazo-o-xytol	1
„Unsymmetrisches“ und „symmetrisches“ Azo- und Hydrazo-m- und -p-xytol	1
Umlagerung der Hydrazoxylole in Diamidodixylyle	1
Krystallformen von Azoverbindungen: α - und β -Azoxytoluol und Derivate	1
Untersuchung über Diazoverbindungen: Acetylamidodiazobenzol	1
Amidodiazobenzol, Disazobenzol, Amidonaphtalindisazobenzol	1
Naphtalindisazobenzol; Diphenyl-p-azophenylen; isomere Phenyl-disazoresorcin	1
Darstellung von „benachbartem“ und „symmetrischem“ Phenyl-disazoresorcin, von Phenylazoresorcin	1
α -Naphtolbidiazobenzol, α -Naphtylaminbidiazobenzol	1
Azo- und Diazoderivate: Diazoverbindungen des β -Naphtols	1
Azofarbstoffe der Oxychinoline: Benzol- und p-Toluolazo-p-oxychinolin	1
β -Naphtaltnazo-p-, Benzol-, p-Toluolazo-o-, β -Naphtalinazo-o-oxychinolin	1
Monoamido-p-oxychinolin und Salze	1
Resorcinfarbstoffe: Nitrosophenyl-, Nitrosopseudocumylazoresorcin	1
Phenyl-disazoresorcin, Phenylazonitrosoresorcin, Diamdioresorcin	1
Azofarbstoffe aus o-Diamidostilben	1
Verbindung $C_{74}H_{50}N_{14}S_6O_{18}$ aus Diazo- und Tetraazostilben	1
Eigenschaften und Verhalten von Verbindungen aus Diazo- und Tetraazostilben	1282
p-Amidotriazobenzol aus p-Phenylenamidooxaminsäure	1
p-Diazotriazobenzolderivate, p-Ditriazobenzol (p-Hexaazobenzol)	1
m-Amidotriazobenzoësäure aus Amidooxalamidobenzoësäure	1
m-Diazotriazobenzoësäurederivate; m-Ditriazobenzoësäure	1
Benzolazodiphenyldisulfosaure und Salze	1
Hydrazoverbindungen: Dinitro-, Chlornitrohydrazobenzol, Nitrodinitrosoazobenzol; Dinitro-, Chlornitro-, Dinitroso-, Chlornitrosoazobenzol	1
Azimid aus o-Amidoazobenzol resp. Diazoamidobenzol	1
o-Amidoazoverbindungen des Xylols und Pseudocumols	1
Diazoimid, Imid, Diazohydrat des o-Amidoazoxylole	1
Oxydation von o-Amidoazoxytol; o-Amidoazopseudocumol	1
Diazoimid, Diazohydrat, Oxydation des o-Amidoazopseudocumols	1
Azomidoverbindungen: Monobromazoimidobenzol	1
Salze und Derivate von Monobromazoimidobenzol	1
Methylbromazimidobenzol, Dimethylbrombenzolazammoniumverbindungen	1
Benzylbromazimidobenzol, Dibenzylbrombenzolazammoniumchlorid	1
Trichlor-, Methyltrichlor-, Dimethyltrichlorbromazimidobenzol	1
Azimidetoluol: Trichlorazimidetoluol und Derivate	1
Gemischte Diazoamidoverbindungen: Diazobenzyltoluidin, Diazotoluolbenzylamin	1
β -Diazonaphtalinbenzylamin; Einwirkung von Phenylisocyanat auf Diazoamidoverbindungen	1

Inhaltsverzeichnis.

XLIX

Seite

Diazobenzolbenzylphenylharnstoff, Diazobenzolbenzylamin	1303
p-Diazotoluolbenzylphenylharnstoff; Dis-p-diazotoluolathylamin	1304
Diazoamidverbindungen: Verhalten von Diazoamidobenzotoluol, von Diazoamidobenzol gegen Phenylcyanat	1305
Diazobenzolphenyl-p-tolyl-, p-Diazotoluol-p-tolylphenylharnstoff	1306
Diazobenzol-p-tolylphenyl-, -p-ditolyl-, - β -naphthylphenylharnstoff	1307
p-Diazotoluol- β -naphthylphenyl-, -p-bromphenyl-p-tolylharnstoff, Diazo- benzol-p-bromdiphenylharnstoff	1308
p-Diazonaphthalin-p-brom-, Diazobenzol-p-nitrodiphenylharnstoff	1309
Diazobenzol, Diazotoluol-m-diphenylharnstoff und Derivate	1310
p- und m-Bromdiazobenzol-p- und -m-nitrodiphenylharnstoff; Con- stitution von Diazoamidverbindungen	1311
Methyl-derivate von Diazoamidverbindungen	1312
Diazoamidverbindungen aus substituierten Anilinen	1313
α -Dinitrodiazoamidobenzol; Zersetzung von Diazoamidverbindungen	1314
Mono- und Dihydrazide von α -Diketonen; Pyrazolderivate	1315
Phenylpyrazol, Phenylpyrazolin, p-Tolylpyrazol, p-Tolylpyrazolin	1316
p-Tolylpyrazol, o-Tolylpyrazolin; Verhalten von Antipyrin gegen Phenol, Eigenschaften des Antipyrins; α -Dichroïne, β -Dichroïne	1317
Oxychrome, Chroïne, Acetyl- α -phenoldichroïn, Acetylphenoloxychroïn, Acetyl- α -orcindichroïn	1318
Thymolochrom, Acetylthymolochroïn; Eucharhodine und Safranine	1319
Darstellung und Salze von Dimethylnaphteurhodin	1320
Safranin aus Phenyl-naphtylamin und Nitrosodimethylanilin	1321
Safranin (Farbstoff) $C_{26}H_{29}N_3Cl$ aus p-Tolyl-naphtylamin	1322
Eucharhodine, Safranine und Indamine	1323
Safranine ($C_{18}H_{15}N_3$); Verhalten von Pseudo-safranin (Base $C_{18}H_{16}N_4O$)	1324
Darstellung und Acetyl-derivat von Safranin	1325
Base $C_{18}H_{15}N_3O$ und $C_{18}H_{15}N_3O$ aus Safranin	1326
Eucharhodine aus Chinondichlorimid und β -Naphthylamin	1327
Benzoltriphenazin aus o-Phenyldiamin und Rhodizonsäure	1328
Benzolmonophenazin; Indamine und Indophenole	1329
Gallocyanin; Verhalten von Gallussäure-Methyläther gegen Nitroso- dimethylanilin	1330
Constitution von Echtblau (β -Naphto-violett)	1331

b) Ketoxime:

Verhalten von Dinitrosoaceton, von Trinitrosopropan	1332
Dinitrosoacetonhydrazon und Derivate; Hydrazoxime	1333
Methylglyoxal- $\alpha\omega$ -hydrazoxim (Nitrosoacetonhydrazon), Diacetyl- hydrazoxim (Methylnitrosoacetonhydrazon)	1334
Glyoxylycyanid- α -hydrazon, Glyoxylycyanidosazon und Derivate	1335
Glyoxylycyanid- $\alpha\omega$ -hydrazoxim, Mesoxalsäurenitrilhydrazon	1336
Methylglyoxal- $\alpha\omega$ -methylphenylhydrazoxim und Derivate	1337
Untersuchung von Acetylacetonoxim; Krystallform des Alloxanket- oxims, Molekulargrößen von Isonitrosoverbindungen	1338
Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole	1339
Krystallform von Succinyl- und Acetylsuccinylamidoxim, von Benzylamidoxim und Benzylamidoximbenzyläther	1340

	Seite
Chinondioxim aus Nitrosophenol; Toluchinondioxim aus Nitrosokresol	1341
α -Naphtochinondioxim; Einwirkung von Amylnitrit auf Nitrosoketone	1342
Oxime des Benzils; Umlagerung der Benzildioxime	1343
Isomerie der Benzildioxime: Methylierung von α - und β -Benzildioxim	1344
α -Benzildioximdimethyläther und Isomeres	1345
Base $C_{16}H_{14}N_2$ aus α - und β -Benzildioximdimethyläther	1346
Reduction von α - und β -Benzildioxim; Krystallform von Benzhydroxamsäurederivaten	1347
Einwirkung von Brom auf Naphtochinonoxime: β -Bromnaphto- β -chinon- α -oxim	1348
β -Bromnaphto- α -chinon- β -oxim; Einwirkung von Monaminen auf Naphtochinonoxime	1349
p-Toluidonaphtochinon-p-toluid und Salze, p-Cumidin- und α -Naphtylverbindung des Naphtochinonoxims; Verhalten von Anilidonaphtochinonanilid; Umlagerung von Phenanthrenchinonoxim	1350
<i>c) Hydrazine:</i>	
Methylhydrazin aus Nitrosomethylarnetoff	1351
Oxyazonaphthalinsulfosaures Phenylhydrazin, Phenylhydrazinsalz des Naphtolgelb S; Halogenderivate des Phenylhydrazins	1352
p-Brom-, Dibrom-, Tribrom-, Tetrabrom-, p-Jodphenylhydrazin	1353
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloraldehyd, von Phosgen auf Hydrazide	1354
Malonyl-, Aethylmalonylhydrazid; Verhalten von Oxalylphenylhydrazin	1355
Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Benzoylphenylcarbizin	1356
Carbazine aus Succinyl-, Phenyl- und Diphenylsemicarbazid	1357
Phenylcarbizinthiocarbonamid- und -anilid; Krystallform von Acetylphenylsulfocarbizin; Benzoylphenylsulfocarbizin	1358
Formylphenylsulfocarbizin; Aethylen-, Benzylidenphenylhydrazin	1359
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketonensäureester und Ketone	1360
Verbindung $C_6H_5-NH-N=C(CH_3)-CH=CH-COOH$; Verbindungen der Dibrombrenztraubensäure mit den Hydrazinen	1361
Phenyl-, p-Tolyl-, α -Naphtylosazonglyoxalcarbonsäure	1362
Dibrommethyloxytoluchinoxalin; Hydrazone und Osazone	1363
Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten	1364
Oxyglycose, Oxy lactose aus Phenylglucosazon resp. -lactosazon	1365
Nachweis, Oxydationsproducte (Osotetrazone) der Osazone	1366
Osazon aus Nitrosomethylaceton, Diacetylosotetrazon	1367
Methylglyoxalosazon, Methylglyoxal-, Glyoxalosotetrazon	1368
Dimethylphenylosotriazon aus Diacetylosotetrazon, Diacetylhydrazoxim	1369
Methylphenylosotriazon, Methylphenylosotriazoncarbonsäure	1370
Triphenylosotriazon aus Benzildihydrazon; Verhalten von Oximen gegen Phenylhydrazin	1371
Verhalten von Phenylhydrazin gegen Anhydroacetophenonbenzil; Krystallform des Azoopianphenylhydrazins	1372
Pikrylphenylhydrazin und Derivate: Dinitrosomononitroazobenzol und dessen Sulfosäure, α -Dinitrophenylphenylhydrazin (Dinitrohydrazobenzol)	1373

Inhaltsverzeichnis.

Li

Seite

m-Chlor-o-nitrohydrazo- und -azobenzol, m-Chlor-o-nitrosoazobenzol	1374
Nitrosoanilin, Nitrosodimethylanilin: Verhalten gegen Phenylhydrazin	1375
Verhalten von Nitrosodiphenylamin gegen Phenylhydrazin, Benzoldiazonitrosodiphenylamin	1376
Verhalten von Nitrosophenol gegen Phenylhydrazin; Untersuchung von Phenylhydrazonen	1377
Hydrazone von Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, β -Resorcylaldehyd, Resorcindialdehyd; Krystallform des Phtalphenylhydrazins	1378
Phenylhydrazinderivate des Oxynaphtochinons	1379
Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolon und Derivate	1380
Gemischte Azoverbindungen: Phenylazoacetessigaldehyd, -acetylaceton	1381
Phenylazobenzoylaldehyd, -aceton, Phenylazoacetylbreustraubensäureäther, Phenylazobenzoylbrenstraubensäureäther	1382
Bis-phenylmethyltriazol; Hypothese über Hydrazine	1383

d) Indol; Indigo und Abkömmlinge:

Indolbildung; Acetylverbindung von Methylketol und Skatol	1383
β -Acetyl-, n-Acetylmethylketol, Acetylskatol und Derivate	1384
Umwandlung von Methylketol in Chinaldin; Pr1n-Methylindolderivate	1385
Methylpseudoisatin und Derivate; Methyloxindol und Derivate . . .	1386
Dimethylindol; Indole: B3, Pr2,3-Trimethylindol	1387
B1, Pr2,3-Trimethyl-, Pr1n, 2,3-Aethyldimethylindol	1388
Isomere Dimethylnaphtindole; Isopropylindol aus Valeraldehyd . . .	1389
Hydroisopropylindol; Pr3-Pentylindol aus Oenanthol	1390
Pr2,3-Methylphenylindol, Pr2,3-Benzylphenylindol aus Ketonen . . .	1391
Überführung von Pyrrolderivaten in Indolabkömmlinge	1392
Benzylidendiisopropylindol, Pr2-Acetyl, Pr3, B2-Diisopropylindol . .	1393
Dimethylindole und Derivate aus α - und β -Methylpyrrol	1394
Identität von Diphenyldiisoindol und Pr-3-Phenylindol; Pr-2-Phenylindol, Nitroso- und Amidoderivate	1395
Hydro-Pr-2-phenylindol; Pr-3-Phenylindol	1396
Pr-2-Phenylindol aus Methylphenacylanilid; Phenacylverbindungen .	1397
Phenylhydrazinisouitril; β -Naphtoxindol aus Glyoxal und β -Naphtylamin	1398
Isositroso- β -naphtoxindol, β -Naphtisatin; α -Naphtoxindol	1399
s-Isositrosonaphtoxindol, α -Naphtisatin	1400

Alkohole der Fettreihe:

Formeln für die Berechnung von Glyceriden	1400
Reinigung von Methylalkohol; Methylalkohol-Natron	1401
Methylalkohol-Kali; Kryohydrate von Alkohol und Wasser	1402
Producte der langsamen Verbrennung des Aethyläthers; Darstellung von reinem Salpetrigsäure-Aethyläther	1403
Nitroäthylalkohol; Verhalten von Natriumäthylat gegen Jod, Jodoform und Methylenjodid	1404

IV*

	Seite
Verhalten von Epichlorhydrin gegen unterchlorige Säure; Glycerose aus Bleiglycerat	1405
Oxydation von Glycerin zu Glucose	1406
Darstellung, Oxydation von α -Dibromhydrin; Darstellung von Epichlorhydrin	1407
Darstellung von Chlorjodhydrinmethyl-, -äthyl- und -propyläther aus Epichlorhydrin	1408
Darstellung, Neutralisationswärme von Alkylglycerinaten	1409
Darstellung von Trinatriumglycerinat; Verhalten von Alkylalkohol gegen Brom; Darstellung von Aethylidenoxyacetat	1410
Darstellung von Isobutylnitrit; Aethylendisulfide und Aethylen-disulfone	1411
Diäthylentetrasulfid aus Aethylenmercaptan	1412
Darstellung, Bildungswärme von Natriumglycolat-Glycol	1413
Normales und secundäres Butylnitrit, normales Heptylnitrit; Eigenschaften des Thiophens; Halogenverbindungen von Sulfen	1414
Trimethyl-, Triäthyl-, Methyläthyl-, Dimethyläthylsulfverbindungen	1415
Dimethylsulfindibromid, Dimethylsulfindijodid	1416
Dampfspannung, spezifisches Gewicht, Ausdehnung von Amylalkohol; Untersuchung metamerer Amylnitrite	1417
Erythrendioxyd; Krystallform von Methyl- und Aethylsulfchloroplatinaten	1418
Krystallform von Platinverbindungen aus Methyl- und Aethylsulfid	1419
Krystallform von Platopropyl- und -isopropylverbindungen	1420
Krystallform von Platobutyl-, -isobutyl- und -benzylsulfverbindungen	1421
Krystallform von Platinverbindungen aus Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylsulfid	1422
Acetale des normalen Propylenglycols; Trimethyläthylenglycol	1423
Dimethyläthylcarbinolnitrit; Darstellung von Selenestern: Diphenylselenid	1424
Isodulcit; Darstellung von Isodulcitcarbonsäure aus Isodulcit	1425
Heptylsäure aus Isodulcitcarbonsäure; Constitution von Isodulcit	1426
Darstellung von Isodulcitderivaten: Isodulcitolacton, Isodulcitcarbonsäurelacton	1427
Saccharin (Lacton, Rhamnosaccharin) aus Isodulcit; Derivate des Perseits	1428
Hexaacetyl-, Hexabutyryl-, Hexanitroperseit, Constitution des Perseits	1429
Darstellung eines Hexylglycerins (Butallylmethylcarbinoloxyhydrat) und von Derivaten desselben	1430
Allylacetonoxyd; β - β -Thiofen aus symmetrischer Dimethylbernsteinsäure	1431
Darstellung, Eigenschaften von Tri-, Tetramethylthiophen; Diisobutenyldioxyd; Trichloroxypropylamin aus Epichlorhydrin	1432
Butylallyl-, Pyrrolmethylpinakon; Darstellung von Mannit-Dibenzoyläther	1433
Darstellung von Mannitoiden: Verbindungen des Mannits mit Aldehyden	1434

Isobole der aromatischen Reihe:

	Seite
Derivate von p-Monochlor- und p-Monobrombenzylalkohol	1435
Darstellung von p- und m-Mononitrobenzyläther	1436
o-Mononitrobenzyläther; p-Tolenylimidoäther und Derivate	1437
Tolenylamidin, p-Dimethyl-, Aethyltolenylamidin	1438
Diphenyltolenylamidin, Ditolenylimidin, Tolylmethyloxypyrimidin	1439
Phenyl-p-diacetimidoäther, Salze und Derivate	1440
m-Cyan-p-tolenylimidoäther; Bildungsweise von Derivaten des Benzhydrols	1441
Dimethylamido-, Dimethyldiamidobenzhydrol und Derivate	1442

Phenole:

Jodirung von Phenolen (Phenol, Naphtol) durch Jodstickstoff	1443
Metallderivate von Phenolen; Untersuchung von Monojodphenolen	1444
Verhalten von Phenol gegen Titanchlorid; Darstellung von Di-o-bromnitrosophenol	1445
Phenyldisulfid, Phenyltetrasulfid aus Benzolsulfinsäure	1446
p-Toluoldi- und -tetrasulfid aus p-Toluolsulfinsäure; Salze der Pikraminsäure	1447
Verhalten von Brenzcatechin resp. o-Amidophenol gegen Chlor: Hexachlordiketotetrahydrobenzol (Hexachlordiketo-R-hexen)	1448
Hexachlorketo-R-penten, Pentachlorbutencarbonsäure, Tetrachlorbrenzcatechin und Derivate	1449
Verhalten von Carbonyl-o-amidophenol gegen Chlor: Darstellung von Carbonylchloramidophenol	1450
Carbonyldi- und -trichloramidophenol, Carbonylchlorphenolchlorimid	1451
o- und p-Carbonyldichlor-, Carbonyltetrachloramidophenol und Derivate	1452
Carbonylbrom-, Carbonyldibromamidophenol und Chlorimide	1453
Brenzderivate des Resorcins; Darstellung eines Nitrosnitroresorcins	1454
Constitution der Styphninsäure; Einwirkung von Aldehyden auf Phenole	1455
Verhalten von Acetaldehyd, von Aceton gegen Resorcin; Phloroglucin; Phloroglucin-Trimethyläther	1456
Trimethyl-, Methoxyhydrochinon, Trimethylpyrogallol	1457
Dimethoxychinon und Derivate, Tetramethoxybenzol und Derivate	1458
Mononitro-, Dinitro-, Amidotrimethylpyrogallol; Constitution des Azarons	1459
Darstellung von Derivaten der Gallussäure und des Pyrogallols	1460
Trimethylpyrogallolcarbonsäure; Propylpyrogalloldi- und -trimethyläther	1461
Osmotropie (Bindungswechsel) bei Phenolen; Untersuchung an Derivaten des Phloroglucins	1462
Penta-, Hexa- und Tetraäthylphloroglucin	1463
Kristallform und Derivate des Tetraäthylphloroglucins	1464
Monobrompentaäthylphloroglucin; Methylierung des Phloroglucins	1465
Secundäres Penta-, Tri-, Tetra-, biscundäres Tetraäthylphloroglucin	1466

	Seite
Dibenzamidodioxytetrol aus Hippursäure-(Benzoylamidoessigsäure-)	
Aethyläther	1467
Tribenzamidophloroglucin aus Hippursäureäther	1468
Bromnitro-, Bromamidoderivate des o-Kresols	1469
o-p-Dibrom-o-kresol, o-Chlor-p-brom-o-kresol und Derivate	1470
o-Chlorkresol, o-Kresol-p- und o-Kresol-o-monosulfosäure und Derivate,	
Krystallform von o-kresol-p-sulfosaurem Kalium	1471
o-Kresol-o-p-di-, o-Brom-o-kresol-p-, p-Brom-o-kresol-o-sulfosäure und	
Salze	1472
Krystallform von Chlorkresolen; v-m-Xylenol; Krystallform von p- und	
m-Xylorcin; isomere Dinitro-o-xylenele	1473
Salze und Derivate des Dibrom Eugenols	1474
Bromthymol und (Benzoyl-, Acetyl-, Methyl-) Derivate	1475
Spaltung des „Naphthalinrings“ (Naphtol) durch Oxydation	1476
Darstellung und Phenylhydrazinverbindung von o-Carboxyphenyl-	
glyoxylsäure	1477
Spaltung des „Benzolrings“ (Phenol) durch Oxydation	1478
Untersuchung über Nitro-p-diphenole und Derivate: m-Dinitro-,	
m-Diamido-p-diphenol	1479
Acetyl-derivate von Nitro-p- und Amido-p-diphenolen	1480
Identität von β -Naphtholmonosulfid mit β -Dioxythionaphthalin; Deri-	
vate des Diamidonaphtols	1481
α -Amido-, α -Oxy- β -nitroäthyl- β -amido- α -naphtol, Acetylamido-, Mono-	
bromacetamidonaphthochinon	1482
α -Oxynaphthylmethylketon (α -Acetonaphtol) und Derivate	1483
Ketonaphtol (m-Aceto- α -naphtol, 3-Aceto-1-naphtol) und α -Oxynaphthyl-	
methylketon (α -Acetonaphtol); Verhalten von Benzolazo- β -naph-	
tol gegen Schwefelkohlenstoff	1484
Thiocarbamido-, Carbanilamidonaphtol aus Benzolazo- β -naphtol	1485
Aethenylamidonaphthylmercaptan, Derivate und Phthalon	1486
Verhalten von α -Naphtol gegen Chlor: Mono- und Dichlor- α -naphtol	1487
Verhalten von β -Naphtol gegen Chlor: Monochlor- β -naphtol	1488
Verhalten von α -Naphtol gegen Chlor: Di- und Trichlor- α -naphtol	1489
Trichlor-, Tetrachlor- α -ketonaphthalin und Derivate	1490
Pentachlor-, Hexachlorketohydronaphthalin und Derivate	1491
Verhalten von β -Naphtol gegen Chlor: Mono-, α - β -Dichlor- β -	
naphtol	1492
α - α -Dichlor-, Trichlor- β -naphtol; α -Dichlor β -ketonaphthalin	1493
β -Trichlor-, α -Trichlor- β -ketonaphthalin und Derivate	1494
Tetrachlor- β -ketonaphthalin, Tetrachlor- β -ketohydronaphthalin und Deri-	
vate	1495
β -Pentachlor- β -ketohydronaphthalin und Derivate	1496
Hexachlor- β -ketohydronaphthalin; Verhalten von B1-Oxychinolin gegen	
Chlor	1497
Di- und Trichloroxychinolin, Trichlorketochinolin	1498
Dioxydichlorchinolin, Pentachlorketochinolin und Derivate	1499
Verhalten von Phenol gegen Aceton; Untersuchung von Dioxydi-	
naphthylsulfid	1500
Tbiorescin; Farbstoff aus Resorcinphthalin	1501

Inhaltsverzeichnis.

LV

Seite

Krystallform von Anthrachinondichlorid und -dibromid, Anthranol- äthyläther	1502
Dibromanthranol-, Äthylanthranoläthyläther, Diäthylanthron . . .	1503
Constitution von Anthranol; Dimethyl-, Dibenzylanthron und Deri- vate	1504
Amylhydroanthron; Methyloxanthranol; Xanthogallol	1505
Anilin-, p-Toluidin- und Alkylderivate des Xanthogallols	1506
Neues Anilinderivat des Xanthogallols, Xanthogallolsäure	1507
Anilin- und Toluidinderivat der Xanthogallolsäure	1508
Ischroine aus Phenolen, aus p-Amidophenolsulfosäuren	1509
Monochlor- α -pentaresorcin-, Monobrom- α -tetraresorcindichroinäther .	1510
Monochlor- und Monobrom- α -orcindichroin und Derivate	1511
Untersuchung über Purpurogallin	1512
Aldehyde der Fettreihe:	
Einwirkung der Isothiocyanate auf Aldehyd-Ammoniak	1512
Verhalten von Benzyl-, Äthyl-, Allyl-, Phenylthiocarbimid gegen Aldehydammoniak	1513
Verhalten von o-Tolylthiocarbimid gegen Aldehydammoniak; Unter- suchung von Formaldehyd	1514
Verhalten von Formaldehyd gegen Amine; Condensation von Form- aldehyd	1515
Condensation von Formaldehyd durch anorganische Basen, durch Tetraäthylammoniumhydroxyd	1516
Bildung von Zucker, Formose aus Formaldehyd	1517
Untersuchung von Cyanaldehyd und Derivaten: Sulfoeyanaldehyd .	1518
Einwirkung von Zinkpulver auf Chloral: Bildung von Chloroform, von Acetylen	1519
Darstellung, Verhalten, Bestimmung von Chloralecyanhydrat (Chloral- cyanhydrin)	1520
Untersuchung von Acetessigaldehyd: Salze, Zersetzung in 1,3,5-Tri- acetylbenzol	1521
Methylphenylpyrazol, Darstellung von Propionyl-, Butyryl-, Heptoyl- essigaldehyd	1522
Einwirkung von Schwefel auf Paraäcetyraldehyd: Bildung von Di- sulfaldehyd ($C_4H_6S_2$)	1523
Amidoverbindungen aus Monochloracetal und β -Monochlorpropion- acetal	1524
Furfurolreactionen	1525 bis 1527
Absorptionsspectra von Furfurolverbindungen	1528
Bildung von Furfurol aus den Kohlehydraten des Harns	1529
Bildung von Furfurol aus Eiweißkörpern	1530
Vorkommen und Nachweis von Furfurol im käuflichen Amylalkohol	1531
Condensation von Furfurol mit Monochloraldehyd	1532
α -Monochlorfurfuracroleinaldoxid, α -Monochlorfurfuracrylsäure . . .	1533
Monochlorfurfurpentinsäure; Condensation von Normalbutyraldehyd	1534
Einwirkung von schwefliger Säure auf Tiglinaldehyd	1535
Einwirkung von Ammoniak auf Methyläthylacrolein	1536

	Seite
Base $C_{12}H_{13}N$ aus Methyläthylacrolein	1537
Einwirkung von schwefliger Säure auf Methyläthylacrolein	1538
Sulfoacpronaldehyd, Oxyhexandisulfosäure, Sulfoacpronsäure, sulfonirter Hexylalkohol aus Methyläthylacrolein	1539

Aldehyde der aromatischen Reihe:

Einwirkung von Schwefel auf Benzaldehyd	1540
Constitution von Dibenzyliden-Perscit; Benzoacetale des Mannits	1541
Einwirkung von Methyl- und Aethylamin auf Salicylaldehyd; Verhalten von Phosphorpentachlorid gegen Salicylaldehyd	1542
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylsalicylaldehyd; Untersuchung von o-Chlor- und o-Brombenzaldehyd	1543
o-Jodbenzaldehyd; Condensation von m-Mononitrobenzaldehyd mit Kohlenwasserstoffen	1544
Darstellung von Terephthalaldehyd	1545
Krystallform von p-Xylenylbromid; Darstellung von Terephthalaldehyd-Phenylhydrazin; Untersuchung über Benzoylaldehyd	1546
Salze und Anilide des Benzoylaldehyds	1547
Ammoniakverbindung, Phenylhydrazid des Benzoylaldehyds, Zersetzung zu Triphenylbenzol	1548
Darstellung von α -Naphthalinaldehyd aus α -Naphthobenzylalkohol	1549
Verhalten von α -Naphthalinaldehyd; Derivate des Diphenylacetaldehyds	1550
β -Diphenylimidomilchsäure-, β -Diphenylmilchsäureäther aus Diphenylacetaldehyd	1551
Salze, Aulhydrid, Verhalten der β -Diphenylmilchsäure	1552

Ketone; Lactone:

a) Ketone:

Einwirkung des Chlors auf aromatische Ketone: Methylbenzoyl	1553
Verhalten von Chlor gegen p-Chlorphenylmethylketon, gegen Benzaldehyd, gegen Benzoylchlorid	1554
Verhalten von Chlor gegen Benzophenon, gegen Mono- und p-Dichlorbenzol mit Acetylchlorid	1555
Phenylchloromethylketon aus Dichloracetylchlorid und Benzol	1556
p-Monochlorphenylmonochloromethylketon, Phenyltrichloromethylketon	1557
p-Monochlorphenyldichloromethyl- und -trichloromethylketon	1558
Untersuchung hochmolekularer Benzolderivate (Ketone): Pentadecylphenyl- und -p-tolylketon	1559
Heptadecyl-p-tolylketon, Pentadecylxylylketon, Pentadecyl-p-anisylketon, Pentadecyl-p-phenylketon, Pentadecyldimethylresorcyketon	1560
Bidesyl aus Desylbromid und Malonsäureäther	1561
Synthetisches Bidesyl aus Desoxybenzoïn	1562
Isobidesyl; Verhalten von Bidesyl und Isobidesyl gegen Hydroxylamin	1563
Verhalten der Bidesyle gegen Ammoniak; Einwirkung von Siliciumtetrafluorid auf Aceton	1564

Inhaltsverzeichnis.

LVII

	Seite
Bromirung von Aceton, Verhalten von Aceton gegen Schwefelcyan- ammonium	1565
Symmetrisches Dibromaceton aus α -Dibromhydrin	1566
Acetonoxaläther (Acetbrenztraubensäureäther) und Derivate	1567
Verhalten von Aceton gegen Sulfit aromatischer Amine; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrachloraceton	1568
Krystallform von Tetrabromdichloraceton, von Hexabromaceton . . .	1569
Untersuchung von Derivaten des Dinitrosoacetons: Trinitrosopropan, Hydrazon	1570
Flüssiges Acetonchloroform (Chloroxyacetonchloroform) und Deri- vate	1571
Festes Acetonchloroform, Condensation mit Kohlenwasserstoffen . .	1572
Einwirkung von Phosphorchlorid auf flüssiges Acetonchloroform; Untersuchung von 1, 2-Diketonen	1573
Diacetyl, Acetylpropionyl und Derivate	1574
Verhalten von Diacetyl gegen o-Toluyldiamin und Anilin; Einwir- kung von Anilin auf Acetylpropionyl	1575
Trimethylglyoxalin aus Diacetyl, Verhalten von Diacetyl gegen Al- kalien	1576
Bildung von Chinogenen (Di-, Tetramethylchinogen) aus Diacetyl, aus Acetylpropionyl	1577
Darstellung von Homologen des Diacetyls; Gewinnung von Acetyl- benzoyl (Methylphenyldiketon)	1578
Symmetrisches Tetrachlordiacetyl aus symmetrischem Tetrachlor- acetonhydrat	1579
Krystallform des symmetrischen Tetrachlordiacetyls; Einwirkung von Hydroxylamin, von Phenylhydrazin, von Chlorkohlenoxyd auf Acetylaceton	1580
Neue Methode zur Darstellung von Ketonen: Propion, Butyron, Oenanthylon	1581
Verhalten von Aethylpropylketon gegen Jodmethyl, gegen Jodäthyl (und Zink)	1582
Krystallform des Duplodithioacetons; Darstellung von Diäthoxy- aceton	1583
Verhalten von Acetophenon gegen Phosphorpentachlorid	1584
Verhalten von Acetophenon gegen Salpetersäure: Untersuchung von Diphenyl-, Di-p-tolyldinitrosacyl	1585
Verhalten von Diphenyldinitrosacyl gegen Anilin, gegen Essigsäure- anhydrid	1586
Verhalten von Acetophenon gegen Oxaläther, Bildung von Benzoyl- brenztraubensäure	1587
Benzoylanilbrenztraubensäure, Oxalyl-Diacetophenon	1588
Dibromindon aus Phenylpropionsäure, α - und β -Dibromzimmtsäure .	1589
Derivate des Dibromindons: Dibromindonoxim, Tetrabromhydrindon	1590
Tribromindonoxim, Tetrabromhydrindon, Dibromdichlorhydrindon .	1591
Bromjod-, Chlorbrom-, Anilidochlor- und -brom-, Piperidobromindon	1592
Bromoxyindon, Chlorobrom- und Dibromdiketohydrindon	1593
Derivate des Benzoylacetons; Aethylbenzoylacetone	1594
p-Acetylpropylbenzol, p-Acetocumol und Derivate	1595

	Seite
p-Acetocumoloxim, p-Acetopropylbenzol-, p-Acetocumolhydrazon, Mononitro-p-acetopropylbenzol, -acetocumol, Nitroacetopropylbenzoxim	1596
Nitro- und Amidoacetocumol, sowie -p-acetopropylbenzol nebst Derivaten	1597
Oxydation von Nitroacetopropylbenzol und Nitroacetocumol	1598
1,2,3,4-Durylmethylketon (aus v-Durol) und Derivate	1599
v-Durylgyoxysäure und -glycolsäure (Darstellung, Salze, Reduction) .	1600
Isomeres Diphenylketon aus Phenol und Schwefelkohlenstoff	1601
Einwirkung von aromatischen Aminen auf Benzil: Mono- und Di- tolylbenzil, Mono- α -naphtylbenzil	1602
Schwefelhaltige Abkömmlinge des Desoxybenzoin	1603
Substituierbarkeit von Benzoin und von Analogen des Desoxybenzoin	1604
Isomere Benzyltolylcyanide, Benzyl-p-toluylessigsäure, Benzoinacetyl- und -isobutyläther	1605
Diphenylbenzylketon und Derivate, Verhalten von Naphtylbenzylketon	1606
Fluoryl-, Acenaphtylbenzylketon; Untersuchung über Desoxybenzoin und Desaurine	1607
Nitro-, Amido-, Oxy-, Methoxyldesoxybenzoin und Derivate	1608
Passivität von Polyketonen; Penta-, Tetraäthylphloroglucin	1609
Diphensuccindin, Isodiphensuccindin und Derivate	1610
Isomere Naphtylphenylketone; Bildung von Dimethylanilin bei der Darstellung von Auramin; Verhalten von salpetriger Säure gegen Tetramethyldiamidobenzophenon	1611
Verhalten von Anhydroacetophenonbenzil gegen Phenylhydrazin . .	1612
Bildung von Furfuranderivaten aus hydroxylirten γ -Diketonen; Bil- dungsweise des Benzamarons	1613
Einwirkung von Ammoniak auf Anhydroacetophenonbenzil	1614
Leukostufen der Anthrachinonfarbstoffe: Reduction von Chrysophan- säure	1615
Chrysophanhydranthron, Chrysarobin und Derivate	1616
Anthranol resp. Hydranthron des Flavopurpurins	1617
Anthranol resp. Hydranthron des Anthrapurpurins, des Anthragallols	1618
Anthranol resp. Hydranthron der Anthraflavin-, der Rufigallussäure; Untersuchung von Acetyloxanthranolen	1619
Tetraacetyloxanthranol der Anthra- und Isanthraflavinsäure	1620
Aether der Oxyanthrachinone	1621
Mono- und Diäthyläther des Chinizarins, des Anthragallols	1622
Aether des Anthra- und Flavopurpurins, Aether der Rufigallus- säure	1623
Darstellung eines neuen Dioxanthrachinons: Hystazarin	1624
Untersuchung, Derivate, Spectrum, Verhalten des Hystazarins . . .	1625
Reindarstellung von Flavopurpurin	1626
Kristallform von Diäthylanthron; Untersuchung von Anthrachinon- derivaten	1627
Verbindungen $C_{28}H_{14}O_7$ und $C_{28}H_{14}O_8$ aus Anthrachinonsulfosäure .	1628
Reductionsproduct $C_{28}H_{14}O_5$ aus $C_{28}H_{14}O_6$	1629

b) Lactone:

Seite

Neue Classe von Lactonen aus Glycinen: Anhydroglycolyl-o-tolylglycin	1630
9 Lacton der Chinolinreihe aus $\text{pyl } \alpha$ -Trichlor- α -oxypropylechinolin	1631
Darstellung des Lactons der pyl -Chinolyl- β -oxypropionsäure	1632
pyl -Chinolyläthylen aus pyl -Chinolyl- β -oxypropionsäurelacton	1633
pyl -Chinolyl- β -lactamid, pyl -Chinolyl- β -oxypropionsäure	1634

Campher und Verwandtes:

Krystallform von Campherderivaten	1635
Salzartige Verbindungen des Nitrocamphers: Natrium-, Kalium-nitrocamphrat	1636
Nitrocamphercalcium, -baryum, -zink, -eisen, -silber	1637
Nitrocampherkupfer, -blei, -strychnin, -cinchonin, -morphin, -chinin	1638
Oxydationsproducte der Hydrazocamphene: Cyanazo-, Leukazo-, Azocamphen	1639
Terpentinsäure (und Salze), Dihydrocamphine aus Hydrazocamphenen	1640
Untersuchung von α - und β -Oxycamphoronsäure	1641
Anhydro- α -oxycamphoronsäure, α -Oxycamphoronsäureanhydrid	1642
Salze der α -Oxycamphoronsäure, Aethylanhydro- α -oxycamphoronsäure	1643
Salze, Aethyläther der Anhydro- β -oxycamphoronsäure	1644

Chinone:

Einwirkung von Alkalinitrit auf die halogensubstituirten Chinone	1645
Verhalten von Trichlortoluchinon, von β - β_1 -Dichlor- α -naphthochinon gegen Kalumnitrit	1646
Verhalten von β - β_1 -Dichlor- α -naphthochinonsulfosäure gegen Kalumnitrit	1647
Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitrosogruppe	1648
m- und p-Dichlor-p-oximidochinon aus m- und p-Dichlorchinon	1649
p-Dichlorchinondioxim, Verhalten von trihalogensubstituirten Chinonen gegen Hydroxylamin	1650
Condensationsproduct aus Chinon und Acetessigäther	1651
Salze und Ester von p-Dioxychinon aus Diamidoresorcin	1652
Tetraoxybenzol aus p-Dioxychinon und Acetylderivat	1653
Untersuchung von stickstoffhaltigen Chinonderivaten: Diamidodioxychinon und Derivate	1654
Monoamid des Tetraoxychinons, Verhalten von Rhodizonsäure gegen Anilin	1655
Diodichinon, Dijodhydrochinon und Derivate	1656
Derivate des Chinonimids: Chinonphenyl-, Chinon-p-tolylimid	1657
Diamidochinonamid und Chinonphenylimid	1658
Azophenin aus Diphenyl-p-azophenylen	1659
Dimethylanilen-Chinonimidosulfosäure	1660
Darstellung und Oxalat von Dimethylanilen-Chinonimid (Phenolblau)	1661

	Seite
Spaltungsproducte der Chlor- und Bromanilsäure	1662
Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure und Salze	1663
Trichlordiketopentamethylen aus Chloranilsäure	1664
Oxime und Trihydrazon des Trichlortriketopentamethylens	1665
Trichlotribromaceton, Tetrachloraceton und Trichlortriketopentamethylen	1666
Bromanilsäurebromid, Tribromdiketopentamethylen	1667
Salze, Oxim, Hydrazon, Azin der Trichlortriketovaleriansäure	1668
Zersetzung der Chloranilsäure; Spaltungsproducte der Chlor-, Brom- und Nitranilsäure	1669
Verhalten von nitranilsaurem Natrium gegen Brom, Verhalten von Chloranilsäure gegen Chlorjod	1670
Symmetrisches Tetrachloraceton aus Chloranilsäure	1671
Neues Chinolinchinon aus o-Monoamido-p-oxychinolin	1672
Dichlor- β -naphthochinon aus Tetrachlordiketohydronaphtalin	1673
Dichlor- β -hydronaphtochinon, Tetrachlordiketohydronaphtalinderivate	1674
Dichlorketoxyhydrindocarbonsäure	1675
Dichlor- α -diketohydrindonaphten, Trichlorvinylbenzoylameisensäure	1676
Phenylenchloroxyacetylenketon, Dichlor- α -diketohydrindonaphten	1677
Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf Chlor- und Bromoxy-naphtochinon (Ueberführung derselben in Hydrinden- und Indenderivate)	1678
Chlorbromdiketohydrinden, β -Dibrom- α -ketoxyhydrindensäure	1679
Halogenderivate von α -Diketohydrinden, Dichlor- α -diketohydrinden	1680
Chlorbrom-, Dibrom- α -diketohydrinden, Bromketoxinden	1681
β -Chlorketoxyinden, Dichlor-, Chlorbromdiketohydrinden	1682
β -Bromketoxyinden; Ketonensäuren aus Dichlordiketohydrinden	1683
Dichlor-, Trichlor-, Dichlorbrom-, Monochlordibrom-, Tribromacetophenon-o-carbonsäure	1684
Amidonaphtochinon (isomeres Oximidonaphtol) und Derivate	1685

Säuren der Fettreihe:

Untersuchung von Nitraminen: Ester der Aethylendiamidoameisensäure	1686
Aethylendinitramin aus Aethylendinitrodiamidoameisensäure	1687
Trimethyldiamidoameisensäure-Methyläther und Dinitroderivat	1688
Pentamethyldiamido-, Methyl- und Aethylamidoameisensäure-Methyläther	1689
Verhalten der Mischungen von Amidon und Estern gegen Natriumäthylat; Verhalten von Essigsäure-Estern und Alkoholen gegen Natriumäthylat	1690
Verhalten von Chlorkohlensäure-Aethyläther gegen Salze fetter und aromatischer Säuren	1691
Bromirung organischer Säuren	1692
Verhalten von Saurechloriden gegen Anilide; Einwirkung von Cyankalium auf α -halogensubstituierte Fettsäureester	1693
Synthese mehrbasischer Säuren der Fettreihe	1694

Inhaltsverzeichnis.

LXI

	Seite
Salze und Aethyläther der Propinylpentacarbonsäure	1695
Propinylpentacarbonsäure, Hexaöndecacarbonsäure-Aethyläther	1696
Synthese von Keton säureestern: Darstellung von Acetessigäther	1697
Metallderivate des Oxalessigäthers	1698
Phenylhydrazinoxalalessigäther, Oxalessigsäure-Monoäthyläther	1699
Phenylhydrazinoxalalessigsäure-Monoäthyläther, Ketipinsäureäther	1700
Phenylhydrazin-Phenyloxalalessigäther; Phenylhydrazinhydrophthalyl-oxaläther	1701
Verhalten von Phtalsäure- und Essigsäure-Aethyläther gegen Natrium	1702
Diketohydrindencarbonsäure-Aethyläther und Derivate	1703
Derivate des Diketohydrindens	1704
Oxallavubinsäure-Aethyläther und Derivate	1705
Methyl- und Aethyloxalalessigäther	1706
Skatolcarbonsäure aus Phenylhydrazinpropionylameisensäure	1707
Untersuchung von Keton säuren: Lävulinsäure und Derivate	1708
Verhalten der Brenztraubensäure gegen Chlor und Phosphor-pentachlorid; Oxydation ungesättigter Säuren: Verhalten von α - β - und β - γ - ungesättigten Säuren	1709
Oxydation ungesättigter Säuren: Bildung von Oxylactonen	1710
Oxydation von Tiglinsäure, von Angelicasäure; Einwirkung von Chromsäure und Kaliumpermanganat auf Citronen- und Weinsäure	1711
Verhalten organischer Säuren gegen Chromsäure; Verhalten von fettsäuren Ammoniumsalzen gegen Aceton	1712
Darstellung von Alkylformaniliden	1713
Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutylformanilid	1714
Isocamyl-, Benzylformanilid	1715
Siedepunkte von Alkylaminen; Darstellung von Ameisensäure	1716
Darstellung von Aluminium acetico-tartaricum; Zusammensetzung des blauen Calciumkupferacetats	1717
Diacetyllessigäther; Ester $C_8H_{14}O_4$ aus Monochloressigäther	1718
Derivate des Esters $C_8H_{14}O_4$; Acetol-Aethyläther	1719
Benzylester der Chloressigsäuren	1720
Mono-, Di- und Trichloressigsäure-Benzyläther	1721
Optische Constanten der Chloressigsäure-Benzylester; Krystallformen des Dibromchloracetamids; Untersuchung über Glycocolläther	1722
Glycin-Methyl-, Glycin-Aethyläther und deren Salze	1723
Primäre Amine aus Glycerinestern, freie Glycerinester	1724
Untersuchung von Glycocoll-Aethyläther	1725
Darstellung, Salze von Glycinanhydrid	1726
Verhalten der Thioglycolsäure gegen Aldehyde, Ketone und Keton säuren	1727
Aethylendithioglycolsäure, o-Nitrobenzylidendithioglycolsäure	1728
m- und p-Nitrobenzyliden-, Zimmtaldehyddithioglycolsäure	1729
Verhalten von Ketonen und Chinonen gegen Thioglycolsäure	1730
Brenztrauben-, Acetessigäther-, Lävulinsäuredithioglycolsäure	1731
Oxydation der Producte aus Thioglycolsäure und Aldehyden	1732
Inazessigsäure-Aethyläther, Monobromacetamid, Hydrazin (Diamid)	1733
Benzolazin, Untersuchung von Triazoverbindungen; Tri-Azoessigsäure	1734

Darstellung von Tri-Azoessigsäure (Triazotrimethylentricarbonsäure)	174
Eigenschaften, Hydrate der Tri-Azoessigsäure	174
Salze und Alkylester der Tri-Azoessigsäure	174
Tri-Azoessigsäure-Methyl- und -Isopropyläther, Tri-Azoacetamid . . .	174
Tri-Azimidoacetamid, Trimethintriazimid	174
Dicarbonsäure $C_3H_4N_6(COOH)_2$, Verbindung $(CN_2H_2)_x$	174
Verbindung $(CN_2H_2)_x$ resp. $C_3H_6N_6$	174
Tri-Azoxyessigsäure; Verhalten von Diazoessigestern gegen Ester ungesättigter Säuren	174
Fumar- und Zimmtdiazoessigsäure	174
(1, 2, 3-) Trimethylentricarbonsäure und Derivate	174
Zimmtdiazoessigsäure-Aethyläther, Zimmtdiazoessigsäure	174
Phenyltrimethylendi- und -monocarbonsäure, Salze und Ester	174
Zusammensetzung von Antimon-Kaliumoxalat; Manganoxalat; Nickel- oxalat	174
Oxalures Kobaltnickeloxydul-Ammonium; Verhalten von Platooxa- laten gegen Ammoniak und salpetrige Säure	174
Untersuchung über chromorganische Säuren; chromoxalsäure Salze .	174
Oxalate von Chromammoniumbasen	174
Verhalten von Oxalsäure gegen Kaliumdichromat	174
Verhalten organischer Säuren gegen Oxalsäure-Aethyläther; Darstel- lung von α -Monobrompropionsäure-Aethyläther; Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureäther	174
α -Cyanpropionsäure, α -Dimethylcyanbernsteinsäure-Aethyläther . . .	174
Isomere Dimethylbernsteinsäuren	174
Darstellung der β -Monojodpropionsäure; Milchsäure-Aethylidenäther .	174
Milchsäureanilid, Milchsäuretoluide	174
Homologe der Acrylsäure; Darstellung, Eigenschaften von Glycid- säureestern	174
Verhalten der Malonsäure gegen Phosphorpentachlorid; Verhalten von Malonsäure-Aethyläther gegen Jodäthyl und Zink	174
Diäthyl- und Diallylmalonsäureäther; Verhalten von Natriummalon- säure-Aethyläther gegen Chlormethyläther	174
Salzsaurer Methyläther, Monochlormethyläther	174
Darstellung, Salze, Zersetzung der Dimethoxydimethylmalonsäure . .	174
Salze und Ester der Methendimalonsäure (Dicarboxylglutarsäure) . .	174
Verhalten von Malonsäure Aethyläther resp. Acetessigäther gegen Glyoxal	174
Methylfurfurancarbonsäure oder Sylvancarbonsäure (Methron- säure)	174
Salze und Ester der Sylvancarbonsäure (Methronsäure)	174
Derivate der Methronsäure: Sylvanessigsäure (Pyrotritorsäure) . . .	174
Salze und Derivate der Pyrotritorsäure	174
Verhalten von Chlorkohlensäureäther gegen die Natriumverbindungen des Acetylacetons, des Acetessig- und Malonsäure-Aethyläthers .	174
Untersuchung über Chloraceton- resp. Dichlorbuttersäuren, Einwirkung von Natrium auf n-Buttersäure-Aethyläther	174
Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäure-Aethyläther	174
Isobutyl- und Aethyl-Isobuttersäure, Diisobutyron	174

	Seite
Verhalten von Isobuttersäure-Aethyläther gegen Natrium	1772
α -Mononitroisobuttersäure; Untersuchung über Crotonsäuren und ihre Halogensubstitutionsproducte	1773
Constitution, Zersetzung von Crotonsäuredichlorür (α - β -Dichlorbuttersäure)	1774
α -Chlorisocrotonsäure; Salze der isomeren Chlorcrotonsäuren	1775
Isocrotonsäuredichlorür (Iso- α - β -dichlorbuttersäure)	1776
Umwandlung von Isocrotonsäure in Crotonsäure; Verhalten von Isocrotonsäure gegen Brom	1777
Isomere Brompropylene aus Dibrombuttersäuren	1778
Bromcrotonsäure Salze, Umwandlung von isomeren Chlor- und Bromcrotonsäuren	1779
Umwandlung von Isocrotonsäure in feste Crotonsäure durch Salzsäure	1780
Isomerie in der Crotonsäurereihe: α - β -Tribrombuttersäure	1781
Verhalten der Brom- und Chlorcrotonsäuren; β -Amidobuttersäure aus Crotonsäure	1782
Constitution von Natriumacetessig- und Natriummalonsäure-Aethyläther	1783
Carbathoxyacetessigäther	1784
Mono- und Diacetylmalonsäure-Aethyläther	1785
Methylenmalonsäure-Aethyläther; Constitution von Natriumacetessigäure-Aethyläther	1786
Acetyl-derivate von Ketonen	1787
Constitution der Natriumderivate des Diacetylmethans, des Phenylsulfonessigäthers, des Methylenäthylsulfons und des Nitromethans	1788
Constitution der Acetessigsäure, Succinylbernsteinsäure und Chinonhydrodicarbonsäure	1789
Bildung des Natriumacetessigäthers, Bildung und Zersetzung der dialkylsubstituirten Acetessigester	1790
Constitution von Derivaten des Succinylbernsteinsäureäthers, von Benzol	1791
Verhalten von Acetessig-, Benzoylessig- und Acetondicarbonsäure-Aethyläther gegen Aethylenbromid; Untersuchung einfach- und gemischt-halogensubstituirtter Acetessigester	1792
Mono-, Di-, Trichlorbrom-, Monochlordibromacetessigäther, Chloracetessigester	1793
Succinylbernsteinsäureäther; Verhalten von chlorbromsubstituirtten Acetessigestern gegen Natriumalkoholat	1794
Verhalten von Acetessigäther gegen Chlor; Acetylcyanessigsäure-Methyläther	1795
Homologe des Acetylcyanessigsäure-Aethyläthers	1796
Propionyl-, n-Butyryl-, Isobutyrylcyanessigsäure-Aethyläther	1797
Cyanbernsteinsäure- und Cyantricarbaldehydsäure-Aethyläther	1798
Dilacton der Acetondiessigsäure; Constitution des Succinylchlorids	1799
Succinamid, Verhalten von Phtalylchlorid gegen Ammoniak	1800
Producte aus Phtalylchlorid und Ammoniak, isomeres Phtalimid	1801
Verhalten von Phtalimid; Darstellung der Dibrombernsteinsäure	1802
Darstellung von Dibrombernsteinsäure-Aethyläther, Verhalten gegen Silber	1803

Verhalten von Dibrombernsteinsäureäther gegen Natriumäthylat . . .	1
Dimalonylmaleinsäure aus Dibrommaleinsäure-Aethyläther . . .	1
Dimalonylmaleinsäure-Methyläther, Diglycolmaleinsäure . . .	1
Verhalten von Isodibrombernsteinsäure gegen Silberoxyd: Bildung von Monobromfumarsäure . . .	1
Diazoverbindungen der Fettreihe: Diazobernsteinsäure, Diazo succin- aminsäure und Derivate . . .	1
Di-, Oxy- und Azoxypropionsäureäther . . .	1
Untersuchung von Asparaginsäuren verschiedenen Ursprungs . . .	1
Synthese der Asparaginsäure: β -Asparaginsäure-Monoäthyläther . .	1
α -Asparaginsäure-Monoäthyläther . . .	1
Salze des α -Asparaginsäure-Monoäthyläthers, α -Asparagin . . .	1
Neue Oximidoätherbernsteinsäure . . .	1
Eigenschaften und Verhalten isomerer Oximidoätherbernsteinsäuren .	1
Umwandlung der activen β -Asparagine in das active α -Asparagin . .	1
Neue substituirte Asparagine . . .	1
Darstellung und Salze von Aethyl-(β -)Asparagin . . .	1
Allyl-(β -)Asparagin; specifische Gewichte der optisch activen β -Aspa- ragine . . .	1
Aethylfumarimid und Aethylfumaraminsäure; Isomorphismus von traubensaurem resp. weinsäurem Ammonium mit traubensaurem resp. weinsäurem Thallium . . .	1
Verhalten von Weinsäure gegen Eisenvitriol; Analyse von Brechweinstein	1
Traubensäure- und Weinsäurederivate: Diacetyltraubensäure-Dimethyl- äther . . .	1
Diacetylrechtsweinsäure; Fumar- und Maleinsäure . . .	1
Derivate der Fumar- und Maleinsäure . . .	1
Trennung, Verhalten von Isodibrombernsteinsäure und Monobrom- fumarsäure . . .	1
Verhalten von Acetylendicarbonsäure gegen Brom, Bildung von Fu- mar- und Maleinsäure aus Aepfelsäure . . .	1
Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure: Reduction, Verhalten gegen Schwefelphosphor . . .	1
Derivate der Maleinsäure . . .	1
Constitution der inactiven Weinsäure . . .	1
Monochlorfumar- und Monochlormaleinsäure . . .	1
Darstellung, Krystallform von monochlorfumarsäurem Kalium und Ammonium . . .	1
Derivate der Monochlorfumarsäure . . .	1
Chlormaleinsäureanhydrid, Salze der Monochlormaleinsäure . . .	1
Chlormaleinsäure-Aethyläther; Einwirkung von Anilin auf saures maleinsaures Natrium . . .	1
Normalvalerian- und Dipropyleessigsäure, Propylmalonsäure . . .	1
Löslichkeit von normalvaleriansäuren Salzen, Dipropylmalonsäure . .	1
Dipropyleessigsäure; Verhalten der Angelicasäure gegen unterchlorige Säure . . .	1
Chloroxyvaleriansäuren; Derivate der Aethylmalonsäure . . .	1
Aethylmalonanilid, Aethylmalonanilsäure; Tetramethylenmonocarbon- säure . . .	1

	Seite
Derivate der Tetramethylenmonocarbonsäure	1840
Tetramethylenmethylamin (Tetramethylenylamin) und Salze	1841
Pyrotartryl (p-)tolylimid; α -Methyl- β -chlortetracrylsäure	1842
Derivate der Methylchlortetracrylsäure; α -Aethyl- β -chlortetracrylsäure	1843
Derivate der α -Aethyl- β -chlortetracrylsäure; β -Chlorquartenylsäure .	1844
Constitution der Tetrinsäure und ihrer Homologen	1845
Verhalten von Propiopropionsäure- und Acetylbernsteinsäure-Aethyl- äther	1846
Peoninsäurephenylhydrazid, Verhalten von Tetrinsäure-Aethyläther .	1847
Derivate der Tetrinsäure: Brom-, Phenyl-, Oxytetrinsäure	1848
Homologe der Oxytetrinsäure; δ -Sulfo-brenzschleimsäure	1849
Mononitrobrenzschleimsäure, β -Monobrom- δ -sulfo-brenzschleimsäure .	1850
β -Monobrom- δ -nitro-, $\beta\gamma$ -Dibrom- δ -sulfo-brenzschleimsäure	1851
$\beta\gamma$ -Dibrom- δ -nitrobrenzschleimsäure, $\alpha\alpha$ Dinitro- $\beta\beta$ -dibromfurfuran .	1852
β -Sulfo- δ -brenzschleimsäure und Salze	1853
$\alpha\alpha$ -Dibromfurfuran- β -sulfosäure, Sulfofumarsäure	1854
Reduction von β -Sulfo- δ -brombrenzschleimsäure	1855
Verhalten von $\beta\delta$ -Dibrom- und Tribrombrenzschleimsäure gegen Schwefelsäure; Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Citra- conanils; Verhalten von Citraconsäure gegen α -Naphthylamin . .	1856
Citracon- α -, Citracon- β -naphthyl und Bromderivate derselben	1857
Monobromcitracon- α - und - β -bromnaphthyl; Darstellung von Propio- propionsäure-Methyläther	1858
Verhalten von Propiopropionsäure-Methyläther gegen Ammoniak; Methylpropiopropionsäure	1859
Homologe des Propiopropionsäure-Methyläthers; Citrazinamid	1860
Basis $C_{18}H_{14}N_4O_3$, Derivate des Citrazinamids	1861
Isomere Tetrylendicarbonsäure; Verhalten der Propenyltricarbonsäure gegen Brom; Identität der Isomalsäure mit Citronensäure, der Isofumarsäure mit Aconitsäure, der Pyroisomalonsäure mit Citra- consäure; Amide dreibasischer Fettsäuren	1862
Citrodicamidid; Citrodicamididsäure	1863
Verhalten von Citronensäure gegen Benzidin: Bildung von Citroben- zidylsäure	1864
Verhalten von Citronensäure gegen Toluylendiamin: Bildung von Citrotoluylendiamin	1865
Verhalten von Natriumcitrat gegen Cyanurchlorid, von Aconitsäure gegen Benzidin	1866
Verhalten von Aconitsäure-Methyläther gegen Ammoniak; Unter- suchung von Glycuronsäure	1867
Derivate, Fäulnisproducte der Glycuronsäure	1868
Krystallisierte Zuckersäure (Zuckerlactonsäure)	1869
Specifische Drehung und Salze der Zuckersäure und Zuckerlactonsäure	1870
Salze der Zuckersäure, Dehydroschleimsäure	1871
Reingewinnung der Dehydroschleimsäure aus Zuckersäure	1872
Reduction der Dehydroschleimsäure; Zuckersäurediphenylhydrazid .	1873
Constitution des Dulcits; Diacetyldicarbonsäure (Ketipinsäure) . . .	1874
Metallderivate des Ketipinsäure-Aethyläthers; Ketipinsäure	1875
Dibrom-, Tetrabromketipinsäure-Aethyläther	1876

	Seite
Ketipinsäure-Aethyläther-Phenylhydrazin, Diacetyl	1877
Diacetyl-Phenylhydrazin, Trimethylglyoxalin, Dibromdiacetyl	1878
Diacetyl-Dicyanhydrin, Dimethyltraubensäure	1879
Salze der Dimethyltraubensäure; Heptylsäuren	1880
Pyrotritisäure Salze; methylvinisches Baryum, Krystallform der Acetonoxisobuttersäure	1881
β -Pinelinsäure; Propionondicarbonsäure	1882
Derivate der Propionondicarbonsäure: Oximäther, Hydrazon, Mono- und Diäthyläther	1883
Verhalten von Propionondicarbonsäure-Aethyläther gegen Ammoniak	1884
Furfuracrylsäure, Furfuracrylsäure-Aethyläther; Furfuralmalonsäure-äther	1885
Furfuralmalonsäure, Furfuralmalonsäure-Monoäthyläther	1886
Furfuralmalonamid, Furfurymalonsäure; α -Thiophenursäure	1887
Spaltungsproducte und Salze der α -Thiophenursäure	1888
Verhalten von Methyljodid gegen Natriummalonsäure-Aethyläther: Dicarboxylglutarsäure-Aethyläther; Galactosecarbonsäure	1889
Derivate und Salze der Galactosecarbonsäure	1890
Constitution der Galactosecarbonsäure; Darstellung von Arabinosecarbonsäure; Untersuchung über Mesitonsäure	1891
α -Dimethylvalerolacton, α -Dimethyl- α -angelicalacton aus Mesitonsäure	1892
Cyanid $C_{11}H_{18}N_2$, Phoronsäure; Succinylbernsteinsäureäther	1893
Dibromhydrochinondi- und Dibromchinonhydrodicarbonsäureäther	1894
Dibromchinonhydro- und Dibromhydrochinondicarbonsäure, Dibromchinon-p-dicarbonsäure-Aethyläther	1895
Diamidochinondi-, Diamidochinonhydrodicarbonsäureäther	1896
Salze und Derivate des Diamidochinonhydrodicarbonsäure-Aethyläthers	1897
Diamidoterephthalsäure; Verhalten von Succinylbernsteinsäure-Aethyläther gegen Phosphorpentachlorid	1898
p-Dichlordihydroterephthalsäure, Salze und Ester	1899
p-Dichloterephthalsäure; Methylpentamethylendicarbonsäure	1900
Methyl- und Acetylmethylpentamethylenmonocarbonsäure	1901
Methylhexamethylendi- und -monocarbonsäure; Isoheptantetracarbonsäure	1902
Verhalten von Lävulinsäure gegen Essigsäureanhydrid: Säure $C_9H_{10}O_4$, Diäthylacetylentetracarbonsäure-Aethyläther	1903
Verhalten von Natriummalonsäureäther gegen Aethylchlormalonsäure-äther	1904
Aethylbutenyl- und Butenyltricarbonsäure-Aethyläther	1905
Aethylbutenyltricarbonsäure, Diäthylbernsteinsäure	1906
Para-symmetrische und anti-s-Diäthylbernsteinsäure	1907
Salze der para-s-Diäthylbernsteinsäure	1908
Krystallform, Salze der anti-s-Diäthylbernsteinsäure	1909
Umwandlung der s-Diäthylbernsteinsäuren in einander	1910
Eigenschaften substituierter Bernsteinsäuren	1911
Oxydation von Palmitinsäure; Dioxystearinsäure: Ester, Oxydation	1912
Verseifung von Fetten; α -Stearinschwefelsäure aus Oelsäure	1913
Verhalten, Salze der α -Stearinschwefelsäure	1914
α -Oxystearinsäure, p-oxystearinsäure Salze	1915

Inhaltsverzeichnis.

LXVII

	Seite
Verhalten von Oelsäuretriglycerid gegen concentrirte Schwefelsäure:	
Oxyölsäure	1916
Feste Oelsäure aus Oxystearinsäure	1917
Isomere Dioxy- und Monojodstearinsäuren, isomere Oxystearinsäure	1918
Verhalten von fester Oelsäure gegen Kaliumpermanganat und concentrirte Schwefelsäure	1919
Ricinoleinsäure und Salze	1920
Fettsäuren des Ricinusöls, Constitution der Ricinoleinsäure	1921
Oxydationsproducte der Ricinoleinsäure: Ricinelaidsäure	1922
Ricinsäure; trocknende Oelsäuren: Isolinusinsäure	1923
Isolinusinsäure Salze, Isolinolensäure	1924
Dioxystearin-, Sativin-, Linusin- und Isolinusinsäure: Verhalten	1925
Sativinsäure als Tetraoxystearinsäure; Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Nufs, Hanf, Mohn- und Baumwollsamensöles (Cottonöles)	1926, 1927
Darstellung und Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöles	1928
Salze der Trioxystearinsäure, Isotrioxystearinsäure und Derivate	1929
Ricinol-, Ricinusolsäure; Oxydation von Erucasäure: Dioxybehen-säure	1930
Oxydation von Undecylen-, Stearol- und Brassidinsäure: Dioxynundecyl-säure	1931
Oxydation ungesättigter Säuren; Leinölsäure	1932

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

L. Sohncke¹⁾ gab eine Erweiterung Seiner²⁾ Theorie der *Krystallstructur*. — In einem anderen Aufsätze kritisirte Er³⁾ die Theorie der *Krystallstructur* von Wulff⁴⁾.

Ein Vortrag von P. Groth⁵⁾ über die *Molekularbeschaffenheit* von *Krystallen*, in welchen namentlich die früher von Lehmann⁶⁾ schon aufgestellte Hypothese der (krystallographisch-) *physikalischen Isomerie* behandelt wurde, bietet seinem Inhalte nach nichts Neues.

Aus Untersuchungen von H. Dufet⁷⁾ über die *Dispersion* der *Axen der optischen Elasticität* bei klinorhombischen *Krystallen* ergab sich (und zwar für *Borax*, *Diopsid*, *Gyps*, *Mono- und Dinatriumphosphat*, *Natriumhyposulfit*, *ameisensaures Kupfer* und *Rohrzucker*), daß der Winkel der optischen Axen nahezu eine lineare Function von $1/\lambda^2$ ist. Die zugleich bestimmten Brechungsexponenten für verschiedene Farben giebt folgende Tabelle wieder:

1) Zeitschr. Kryst. 14, 426 bis 446. — 2) JB. f. 1875, 1; siehe auch JB. f. 1879, 2. — 3) Zeitschr. Kryst. 14, 417 bis 425. — 4) Dasselbst 13, 503 bis 506; in den JB. f. 1887 nicht übergegangen. — 5) Ann. Phys., Beibl. 12, 753. — 6) JB. f. 1877, 31 ff. — 7) Ann. Phys. Beibl. 12, 530; ausführlicher Zeitschr. Kryst. 14, 633 (Ausz.).

Substanz	Lithium	C	D	Thallium	F
Borax	α 1,4441	1,4445	1,4467	1,4491	1,4517
	β 1,4665	1,4669	1,4694	1,4719	1,4745
	γ 1,4895	1,4690	1,4724	1,4748	1,4778
Diopsid	α 1,6669	1,6675	1,6707	1,6742	1,6778
	β 1,6738	1,6744	1,6776	1,6812	1,6850
	γ 1,6956	1,6962	1,6996	1,7035	1,7077
Natriumhyposulfit	α 1,4849	—	1,4886	1,4919	—
	β 1,5038	—	1,5079	1,5117	—
	γ 1,5311	—	1,5360	1,5405	—
Dinatriumphosphat	α 1,4290	—	1,4321	1,4348	—
	β 1,4330	—	1,4361	1,4389	—
	γ 1,4341	—	1,4373	1,4402	—
Kupferformiat	α —	—	1,4133	—	—
	β —	—	1,5423	1,5483	1,5558
	γ —	—	1,5571	—	—

O. Meyer¹⁾ beobachtete, daß durch Einlegen einer Kugel von Quarz in *Fluorwasserstoffsäure* diese hiervon nicht gleichmäÙig, sondern an den *Hauptaxen* zunächst angegriffen wurde, so daß die Kugel allmählich sich verflachte. In der Richtung der Seitenaxen ging die Aetzung mit sehr viel geringerer Intensität vor sich und an drei Stellen der Oberfläche hatte die Säure nicht die geringste Einwirkung gezeigt. Letztere Stellen befanden sich je an den Enden einer Seitenaxe und war daher das Gesamteresultat der Aetzung eine dreieckige Scheibe.

Auf eine Abhandlung von A. Mülheims²⁾ über „eine neue Art der *Axenwinkel*messung und die Bestimmung der Brechungsexponenten nach der Methode der Totalreflexion“ kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

C. Decharme³⁾ beobachtete, daß eine Lösung von *essigsaurem Blei*, die mit etwa $\frac{1}{5}$ Gummilösung gemengt und auf eine Glasplatte gebracht war, bei Berührung mit dem Pol eines starken *Magneten* auf diesem nur kleine *Krystalle* absetzte, von welchen aus gröÙere nach der Umgebung wanderten. Der

¹⁾ Philad. Acad. Proc. 1888, 121. — ²⁾ Zeitschr. Kryst. 14, 202 bis 236.
— ³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 71.

Südpol des Magneten soll stärker wie der Nordpol wirken. Mit saurem chromsaurem Kalium gelang die Erscheinung besser, mit schwefelsaurem Kupfer weniger.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

F. W. Clarke¹⁾ brachte in einem Aufsätze, betitelt: die Beziehungen des Staates zur Chemie, geschichtliche Daten über die Entstehung und Erweiterung von chemischen resp. agricultur-chemischen Anstalten in Washington, deren erste Anfänge in das Jahr 1873 fallen.

E. T. Fristoe²⁾ brach eine Lanze für die Chemie als allgemeines Bildungs- und Erziehungsmittel. Er ist mit Recht der Ansicht, daß die Bedingungen des Lebens, zu deren Erkenntniß wir mit Hülfe der Chemie kommen, in erster Linie den Menschen resp. den Schülern unterbreitet werden sollten, mithin also die Grundlehren für die Erkenntniß von Wasser, Luft und dergleichen. Nicht minder lehrt aber auch die Chemie die innere ursächliche Verknüpfung der Dinge und damit die Existenz (resp. die Nothwendigkeit der Annahme einer solchen) einer höheren Ursache für das zweckvolle Walten des Naturreichs kennen. Leider kann auf den gediegenen Aufsatz hier nicht näher eingegangen werden.

H. Carrington Bolton³⁾ lieferte einen Supplement zu Seinem⁴⁾ Katalog chemischer Zeitschriften.

Ein Aufsatz von T. St. Hunt⁵⁾ über die Grundlagen der Chemie ist wesentlich eine Verallgemeinerung und Zusammenfassung Seiner schon vom Jahre 1848⁶⁾ an datirenden Anschauung über die Volumengesetze⁷⁾ und Integralgewichte⁸⁾. Am

1) Washington Chem. Soc. 1, Nr. 1; S. 9. — 2) Daselbst, Nr. 2, S. 11. — 3) N. Y. Acad. Ann. 4, 19. — 4) JB. f. 1885, 3. — 5) Am. Chem. J. 10, 333 bis 356; Chem. News 58, 193, 205, 212. — 6) JB. f. 1847 und 184, 40. — 7) JB. f. 1886, 61. — 8) JB. f. 1887, 5.

Schlusse desselben sprach Er die Meinung aus, daß die *Structurlehren* der heutigen Zeit sehr hypothetisch seien, resp. die Erkenntniß der inneren Anordnung (Structur) der Atome eines Körpers eine bestimmte mechanische (nicht realisirbare) Hypothese über den Bau desselben fordere; wogegen die Erkenntniß der *Constitution* der Substanzen lediglich auf die wesentliche Form der in Rede stehenden Species recurrirte; in Folge dessen dieser Begriff jenem vorzuziehen sei. Es müsse etwas von dieser mechanischen (Structur-)Hypothese total Verschiedenes ersonnen werden, bevor man hoffen könne, daß sie den chemischen Thatsachen allgemein Rechnung trage, und hält Er auch dafür, daß die Zeichen der Zeit schon lange darauf hinweisen, daß sie nur ein Uebergangsstadium repräsentire.

Die von Ira Remsen¹⁾ herausgegebenen „Grundzüge der *theoretischen Chemie*“ sind nunmehr nach der dritten Auflage des Originals in deutscher Uebersetzung erschienen. Das übersichtlich wie gediegen gehaltene Werk liefert an verschiedenen Stellen recht beherzigenswerthe Sätze; z. B. den, daß wir noch keine Theorie der Affinität besitzen (S. 8), daß wir uns gegenwärtig in einer Periode der Chemie befinden, die als eine Periode der *Formelverehrung* bezeichnet werden kann (S. 126) u. s. w. Leider muß andererseits bei der Erörterung der Constitution des Benzols (S. 269 ff.) wiederum²⁾ der Manie Erwähnung geschehen, womit Alles, was in die gegenwärtige Richtung nicht paßt, einfach mit Stillschweigen übergangen wird. Ein kurzes Lehrbuch dient zwar nicht zur Erörterung bestrittener Thatsachen (Existenz von mehr als drei Diderivaten des Benzols), aber auch nicht dazu, Speculationen (der sogenannten Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe) als erwiesene Thatsachen voranzustellen (F.).

Th. T. P. Bruce Warren³⁾ plädirte für die Anwendung mathematischer Sätze auf *chemische Phänomene*.

Die bereits⁴⁾ mitgetheilte Ankündigung über das Werk von

¹⁾ Tübingen 1888 (Laupp'sche Buchhandlung). — ²⁾ JB. f. 1887, 4. — ³⁾ Chem. News 58. 47 (Corresp.). — ⁴⁾ JB. f. 1887, 3.

Berthelot: *griechische Alchymisten*, resp. eine Erweiterung desselben, ist auch in den unten verzeichneten Zeitschriften¹⁾ zu finden.

Derselbe²⁾ brachte ferner eine geschichtliche Notiz über die Kenntnisse des *Arsens* bei den Alten, welche letztere dasselbe als eine besondere Art Schwefel auffassten.

Derselbe³⁾ theilte Näheres über die Kenntnisse des *Arsens* bei den Alten mit, worauf hier indess nicht näher eingegangen werden kann.

Derselbe⁴⁾ berichtete über die *Goldgewinnung* bei den Alten, welche dieselben bereits mit Hülfe der Amalgamirung ausführten. Er gab diesbezüglich aus den Werken des Zosimus einen Auszug, in welchem diese Amalgamirung des Eingehenden beschrieben wird. Da der Proceß auch für die heutige Zeit nichts Neues resp. Ueberlebtes hat, so kann im Uebrigen darauf nur verwiesen werden.

Derselbe⁵⁾ führte aus derselben Quelle (*Collections des Alchimistes grecs*) eine Abhandlung an, welche sich mit der Darstellung *künstlicher Edelsteine* befaßte, die wesentlich auf die Färbung von Glas oder ähnlicher Substanz hinausläuft. Nach Osthanes verwendete man zur Fabrikation von *Smaragden* Kupferrost, ferner Gallensorten verschiedener Thiere und ähnliche Substanzen; zu *Amethysten* Abkochungen von Hyacinthen und Indigowurzel, für den *Karfunkel* endlich Drachenblut und Färberkraut. Auch pflegten Sie die Gläser phosphorescirend zu machen mit Hülfe organischer, oxydirbarer Substanzen, womit natürlich eine dauernde Phosphorescenz nicht erreicht werden konnte.

Drei lediglich speculativ-theoretische Abhandlungen über das *periodische System* der *Elemente*, das Sättigungsvermögen (die *Valenz*) derselben in Rücksicht auf das periodische System und endlich die Gesetze der *Atomgewichtszahlen*, von J. R. Rydberg⁶⁾

¹⁾ Compt. rend. 107, 803; Bull. soc. chim. [2] 49, 960. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 961. — ³⁾ Ann. chim. phys. [6] 13, 430. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 916; vgl. JB. f. 1887, 3: *Collections des Alchimistes grecs*. — ⁵⁾ Compt. rend. 106, 443; Ann. chim. phys. [6] 14, 429. — ⁶⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 2, 4, 5.

können hier nicht näher erörtert werden. Statt nach dem bekannten Vorgang von Mendelejeff resp. Loth. Meyer die verbindenden Punkte in den Eigenschaften der Elemente mit ihrem Atomgewichte nach geraden Linien aufzutragen, construirte Er eine betreffende Curve, der Er eine bestimmte mathematische Form geben zu können glaubte. Ferner stellte Er die Behauptung auf, daß nicht nur die Form (RO , R_2O_3 u. s. w.), sondern sogar die *Anzahl* der *Oxyde* eines Grundstoffs sich periodisch mit dem Atomgewichte ändere. Endlich hält Er es für wahrscheinlich, daß die *Atomgewichte* aus zwei Componenten bestehen, von denen der eine eine ganze (größere) Zahl, der andere einen Bruch resp. eine kleine Zahl + einem Bruch darstelle.

Ein Aufsatz von E. Haughton¹⁾ über eine geometrische Illustration des *periodischen Gesetzes* läßt sich im Auszuge nicht wiedergeben. — Uebrigens muß bemerkt werden, daß nicht (wie das Original angiebt) Paracelsus der „Entdecker“ des Zinks gewesen ist, sondern daß dieses viel früher und wahrscheinlich schon den Aegyptern v. Chr. als Metall wie in seinen Verbindungen bekannt war; Paracelsus reihte es allerdings in seinem System den Halbmetallen („Bastarden der Metalle“) ein (F.).

W. Chandler Roberts-Austen²⁾ untersuchte die Eigenschaften einiger *Metalle* in Rücksicht auf das *periodische Gesetz*. Er fand z. B., daß selbst sehr geringe Beimengungen metallischer Art zu *Gold* dessen *Zähigkeit* und *Ausdehnungsfähigkeit* ganz erheblich modificiren. Die Wirkung auf diese letzteren von nur ungefähr 0,2 Proc. Verunreinigung durch die verzeichneten Elemente ist in folgender Tabelle angeführt, wobei zu merken ist, daß reines Gold eine Zähigkeit besitzt von 7,0 Tonnen (= 1016,048 kg) per Quadratzoll (bei welcher Belastung es zerbricht) und eine Ausdehnungsfähigkeit von 30,8 Proc. auf 3 Zoll.

¹⁾ Chem. News 58, 93, 102. — ²⁾ Lond. R. Soc. Proc. 43, 425; Chem. News 57. 133.

Hinzugesetztes Element	Zähigkeit in Tonnen per Quadratzoll	Ausdehnung in Proc. auf 3 Zoll	Verunreini- gung in Proc.	Atomvolum der zugesetz- ten Metalle
Kalium . . .	Weniger als 0,5	Nicht wahrnehm.	Weniger als 0,2	45,1
Wismuth . .	Ungefähr 0,5	"	0,210	20,9
Tellur . . .	3,88	"	0,186	20,5
Blei	4,17	4,9	0,240	18,0
Thallium . .	6,21	8,6	0,193	17,2
Zinn	6,21	12,3	0,196	16,2
Antimon . . .	Ungefähr 6,0	—	0,203	17,9
Cadmium . .	6,88	44,0	0,202	12,9
Silber	7,10	33,3	0,200	10,1
Palladium . .	7,10	32,6	0,205	9,4
Zink	7,54	28,4	0,205	9,1
Rhodium . .	7,76	25,0	Ungefähr 0,21	8,4
Mangan . . .	7,99	29,7	0,207	6,8
Iridium . . .	7,99	26,5	0,290	15,3
Kupfer . . .	8,22	43,5	0,193	7,0
Lithium . . .	8,87	21,0	0,201	11,8
Aluminium . .	8,87	25,5	0,186	10,1

In Ansehung der beigesetzten *Atomvolumina* scheint es in der That, als ob die Zähigkeit des Goldes durch die verzeichneten Elemente nach Ordnung ihrer Atomvolumina verändert werde, da Silber, welches fast das gleiche Atomvolum wie Gold (10,2) besitzt, dasselbe fast gar nicht alterirt, während bei steigendem resp. fallendem Atomvolum (allerdings mit Ausnahmen) die Aenderungen nach der negativen resp. positiven Seite nicht zu verkennen sind. Es treten also auch bei der Verbindung der Metalle unter sich (*Legirungen*) periodische Gesetzmäßigkeiten hervor.

Die Abhandlung von A. Michael¹⁾ über *Alloisomerie* (von *Säuren*) ist auch in anderen Zeitschriften²⁾ erschienen.

¹⁾ JB. f. 1887: aromatische Säuren, S. 1945. — ²⁾ Monit. scientif. [4] 2, 1042 bis 1062; Chem. News 57, 184, 195, 205, 215, 224.

J. W. Langley¹⁾ fand mit Hülfe eines *elektrolytischen Apparates* in Form einer Wage, welcher an dieser Stelle nicht näher aus einander gesetzt werden kann, daß, wenn eine Zelle mit zwei cylindrischen Kupferelektroden versehen wurde, die eine nahezu gesättigte Lösung von Kupfersulfat neben geringen Mengen freier Schwefelsäure enthielt, und durch dieses so vorgerichtete Kupfervoltameter (in welchem bekanntlich ein nicht zu starker Strom etwas Kupfer am positiven Pol auflöst und in gleicher Menge am negativen niederschlägt; wonach also der positive Pol an Gewicht verliert, der negative dagegen zunimmt) ein Strom geleitet wurde, thatsächlich das umgekehrte Resultat eintrat: der positive Pol wurde schwerer, der negative leichter. Nach etwa 20 Secunden bis einer Minute, je nach der Stromstärke, verschwand die Erscheinung und trat sodann die umgekehrte normale Wirkung ein (Zunahme des negativen Pols an Gewicht). Die Bewegung des Wagebalkens am Apparat (welcher die Zu- resp. Abnahme anzeigte) war nahezu aperiodisch und betrug die mittlere Zeit etwa 25 Secunden. Sodann ergab sich aber zudem, daß bei verschiedenen Stromstärken die Zunahme des + Pols resp. die Abnahme des — Pols nicht in quantitatlich gleicher Menge erfolgte. Wird nun *chemische Energie* mit *elektrischer Polarität* in Parallele gesetzt, resp. läßt sich die Elektrolyse zur Messung chemischer Anziehung verwenden, so ist für letztere diese Erscheinung von allgemeiner Bedeutung. Sind also dem Versuche nach im Verlaufe der Elektrolyse zwei Epochen vorhanden, eine veränderliche und eine permanente (bekannte), so müßte demzufolge auch bei der Bildung einer *chemischen Verbindung* eine derartige Unterscheidung zu treffen sein. Um dies näher zu begründen, wurden folgende Salze mittelst des gleichen Apparates elektrolysiert, jedoch derart, daß die Elektroden in allen Fällen aus dem gleichen Metall bestanden, aus welchem die Salzlösung bereitet war: *salpetersaures Kupfer*, *essigsäures Kupfer*, *schwefelsaures Zink*, *Chlorzink*, *Bromzink*, *Jodzink*, *essigsäures Zink* und *essigsäures Blei*, von welchen

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 83 bis 91.

sämmtliche Salze, mit Ausnahme der Acetate von Blei und Kupfer (die auch in saurer Lösung untersucht wurden), in nahezu neutraler Lösung zur Anwendung kamen. Mittelst der hierdurch gewonnenen Zahlen stellte es sich heraus, daß die Gröfse der Gewichtszunahme während des veränderlichen Zustandes durch die Natur des *Säureradicals* bedingt wird (natürlich bei gleicher Stromstärke). Während z. B. die Acetate gar keine veränderliche Epoche aufzuweisen scheinen, ist eine solche für die übrigen Salze wahrzunehmen, derart, daß die Gewichtszunahme am + Pol in der aufsteigenden Reihenfolge Cl , NO_3 , J , SO_4 , Br vor sich geht. Hiernach dürften also die *Acetate* allgemein sehr schwache chemische Verbindungen repräsentiren. Eine andere Versuchsreihe, bei welcher die genannten Säuren für sich, ohne gelöstes Salz, mit den Elektroden: Kupfer u. s. w. in Berührung kamen (bei schwacherem Strome und der Beobachtung am positiven Pol allein, weil am negativen freies Wasserstoffgas auftrat), fand sich jene Gesetzmäßigkeit noch deutlicher bestätigt. Außerdem wurde bemerkt, daß die Metalle: *Kupfer*, *Zink*, *Quecksilber*, *Platin* durch eine derartige Behandlung an Gewicht zunahmen. — Langley macht nun zur Erklärung des Auftretens der veränderlichen Epoche, ausgehend von allgemeinen Betrachtungen, die Annahme, daß der positive (z. B. Kupfer-) Pol das Radical SO_4 des Kupfersulfats anziehe, während der negative demselben indifferent gegenübersteht. Es wird deshalb die rasche Bildung einer starken Lösung des Sulfats am positiven Pol eintreten, welche als zähes Häutchen an der Platte haftet. Der Proceß geht dann in dieser Art weiter, bis das Häutchen eine solche Dicke erreicht, daß es durch Schwerkraft und Diffusion abreißt. Von diesem Zeitpunkte an tritt der permanente Zustand ein, in welchem also die gewöhnlichen Gesetze der Elektrolyse wirksam sind. Man kann hiernach schließen: daß, soviel Kupfersulfat auch gebildet wird, dies auf Kosten der Platte geschieht, welche die gleiche Menge Kupfer verliert, als der Flüssigkeitsmantel sie gewinnt. Die Gewichtszunahme rührt daher nicht vom Kupfer, sondern von einer Anhäufung des Radicals SO_4 her, welches auch ein entsprechender Versuch lehrte, wonach die positive und

negative Elektrode, nachdem der Strom gewirkt, rasch aus der Lösung herausgenommen, abgespült und nun jede der gewonnenen Flüssigkeiten auf ihren Gehalt an SO_4 untersucht wurde. Es zeigte sich dann, daß an der positiven Elektrode sich fast das Doppelte an SO_4 gegenüber der negativen angehäuft hatte. — Die veränderliche Epoche konnte endlich auf die Weise constant gemacht werden, daß eine Elektrode in Anwendung kam, welche sich nicht auflösen vermag. Eine solche wurde aus Platin in Eisenchlorür bereitet, welche am positiven Pol Eisenchlorid bildet. In der That fand sich, daß bei Ausführung des Versuchs diese Elektrode schwerer wurde; wonach es scheint, daß die sogenannte veränderliche Epoche in Wahrheit eine dauernde ist und nur anscheinend dann sich umkehrt, wenn die Elektroden sich auflösen. — Allgemein dürfte also aus obigen Versuchen hervorgehen, daß eine Concentration eines *Säureradicals* an einem Metall eintritt, wenn dessen Auflösung durch *Elektrolyse* veranlaßt wird; sowie, daß diese Concentration überall da statthat, wo ein *Salz* von einer Säure gebildet wird. Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann angenommen werden, daß in Folge der *chemischen Affinität* eine geradlinig wirkende Attraction eintritt, welche über größere Entfernungen, als der Radius einer Molekel beträgt, wirkt und dem man einen auswählenden Charakter zuschreiben muß. Unter dieser Annahme würde die Wirkungssphäre jener Attractionskraft für eine Metallplatte 0,00124 mm betragen, wenn die chemische Affinität als gleichwerthig mit einem Strome von 0,0276 Ampère pro Quadratcentimeter (im elektrischen Maßsystem) anzunehmen ist. — S. Kalischer¹⁾ bemerkte zu obiger Abhandlung, daß bereits Faraday²⁾ ähnliche Beobachtungen bei der Elektrolyse gemacht habe.

E. Schürmann³⁾ hat, Bezug nehmend auf eine Arbeit von Anthon aus dem Jahre 1837⁴⁾, die *Verwandschaft* der schweren *Metalle* zum *Schwefel* auf die Weise bestimmt, daß Er die Sulfide folgender Metalle auf ihre Salzlösungen (natürlich nicht der

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 531. — ²⁾ Experimental Researches, Serie 8, 1003, 1028, 1036, 1037 (1839). — ³⁾ Ann. Chem. 249, 326 bis 350. —

⁴⁾ J. pr. Chem. 10, 353.

nämlichen Metalle) einwirken liefs und untersuchte, welches der Sulfide am stabilsten, d. h. nicht zersetzbar durch eine Salzlösung war, resp. welches am leichtesten durch eine solche zersetzt werden konnte. Zur Ausführung wurden $\frac{1}{10}$ Normallösungen folgender *krystallisirter* Salze verwendet: *schwefelsaures Kupfer*, *salpetersaures Blei*, *schwefelsaures Zink*, *schwefelsaures Nickel*, *salpetersaurer Kobalt*, *schwefelsaures Eisenoxydul*, *Quecksilberchlorid*, *schwefelsaures Cadmium* ($+ 2,5 \text{ H}_2\text{O}$), *basisch salpetersaures Wismuth*, *schwefelsaures Manganoxydul* ($+ 5 \text{ H}_2\text{O}$), *salpetersaures Silber*, *salpetersaures Thallium*, *Zinnchlorür*, *Palladiumchlorur* (wasserfrei), *arsenige Säure* (NB. $\frac{1}{10}$ von $\frac{1}{3} \text{ As}_2 \text{O}_3$) und endlich *weinsaures Antimonyl-Kalium*. Allgemein wurden im Uebrigen nur solche Sulfide mit solchen Salzen zusammengebracht, welche auf correspondirender Oxydations- resp. Schwefelungsstufe standen, also von Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan nur die Oxydulverbindungen mit den einzelnen Sulfüren. Ferner wurde darauf Bedacht genommen, daß neben dem Sulfid bei der Reaction keine unlösliche Verbindung sich abscheiden konnte, mit Ausnahme eines basischen Salzes, wie es beim Wismuth nicht zu umgehen war. Demgemäß liefs Er Schwefelblei nicht mit Zinksulfat, Schwefelsilber nicht mit Quecksilberchlorid reagiren, sondern Er wählte solche Salze (wie Zink- und Quecksilberniträt), die nicht minder lösliche Salze bei der Umsetzung erzeugten. Wismuth, welches kein neutrales Salz bildet, brachte Er als Sulfid einfach mit anderen Salzlösungen zusammen, liefs aber nicht umgekehrt eine Auflösung von basischem Wismuthniträt (in Salpetersäure) auf ein Sulfat wirken. Mit arseniger Säure verfuhr Er analog (als Sulfid), oder wenn einmal dieselbe als solche zur Anwendung kam, so geschah dies nur im Rohr unter hohem Druck. Zur Ausführung des jeweiligen Versuches diente ein Kölbchen von 150 ccm Inhalt, welches bis zum Rauminhalt von 50 ccm markirt war; nachdem sodann zuvor 100 ccm einer Normallösung mit Schwefelwasserstoff, eventuell (stets frisch bereitetem) Schwefelammonium ausgefällt worden waren, wurde das ausgewaschene Sulfid ins Kölbchen gespült, bis zur Marke mit Wasser und danach mit 50 ccm der Lösung eines bestimmten

anderen Salzes versetzt. Der Ueberschufs an Sulfid diene der die Reaction zu beschleunigen. Das Kölbchen verschließt man mit einem Ventil (nach Bunsen), stellt es hiernach längere Zeit in kochendes Wasser, und zwar 3 bis 30 Stunden unter häufige Durchschütteln. Um später die Niederschläge gut auswaschen sowie vor Oxydation möglichst beschützen zu können, war vortheilhaft, den Ueberschufs an Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure zu vertreiben und danach eine concentrirte Lösung von Natriumacetat hinzuzufügen, wodurch die Niederschläge flockig und compact werden; selbst Schwefelmangan ist dann in einem zur quantitativen Bestimmung brauchbaren Zustande zu erhalten. — Betreffs der Resultate ist hervorzuheben, daß der Schwefelwasserstoffgruppe nach der größten Verwandtschaft die Anordnung besteht: *Palladium, Quecksilber, Silber, Kupfer*, danach folgt *Wismuth*, sodann wahrscheinlich *Cadmium* und endlich *Blei*. In Rücksicht auf diese letzteren ist zu bemerken, daß Anthon (l. c.) ihre Stellung umgekehrt fixirt hatte. Alle es gelang nicht, Schwefelcadmium mit Bleinitrat zu zersetzen während umgekehrt Bleisulfid durch Cadmiumnitrat etwas angegriffen wurde. Für die Schwefelammoniumgruppe wurde constatirt, daß ein vollständiger Umsatz zwischen den Sulfiden und Salzen von *Zink, Nickel, Kobalt* und *Eisen* überhaupt nicht stattfindet. Es scheint aber, daß Zink vor Kobalt, letzteres aber nach Nickel und endlich dieses vor Eisen zu stellen ist, also die obige Anordnung für die Verwandtschaftsreihe maßgebend ist. Für das Eisen besonders ist zu constataren, daß *Schwefeleisen* im Ueberschufs die Bildung der Salze von Nickel und Kobalt aus ihren Sulfiden verhindert, welche Thatsache wahrscheinlich auf der Bildung von *Doppelsulfiden*, der Formel $\text{Fe}(-\text{S}-, -\text{S}-)$, gemäß basirt. Nach dem Eisen kommt in der Verwandtschaftsreihe *Thallium*, dessen Sulfür sowohl durch Kobalt- und Nickel als auch durch Eisensalz in Auflösung zu bringen ist; nicht jedoch durch Salze des Mangans, dessen Sulfür vielmehr mit Thalliumnitrat zu Mangannitrat umgewandelt wird, weshalb *Mangan* den Schluss in der Reihe Zink, Nickel u. s. w. bildet. *Antimon* und *Zinn* sind, soweit die Versuche dies zu unterscheiden

Eisen, in dieser Reihenfolge zwischen die oben genannten Nium und Blei zu stellen; wonach man hätte: Cadmium, Mon, Zinn, Blei. Für *Arsen* liefs sich überhaupt keine ung ermitteln, weil dieses nicht in alkalischer, die Nachbar- ante (z. B. Zink, Nickel, Eisen) nicht in saurer Lösung h Schwefelwasserstoff gefällt werden. Wirkt dieses Gas auf lemenge von arseniger Säure und Zinksulfat in essigsaurer ng, so wird Arsen erst abgeschieden, nachdem das Zink völlig efallen. Arsensulfür wird zwar erst bei hohem Druck zer-, dann aber vollständig von Zinksulfat, unvollständig, aber tentheils, auch von Nickelsulfat und in geringer Menge t von Eisensulfat; während umgekehrt arsenige Säure die le dieser Metalle selbst unter hohem Druck nicht zu zer- n vermag. Es scheint, dafs das *Arsen* etwa dem *Eisen* an andtschaftskraft gleichkommt. — Die Resultate der einzelnen che sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

st:	vollständig	theilweise	nicht
S ₂	Hg(NO ₃) ₂		CuSO ₄
S ₂	HgCl ₂ CuSO ₄ C ₄ H ₄ O ₇ SbK ¹⁾ Pb(NO ₃) ₂ ¹⁾ ZnSO ₄ ¹⁾ NiSO ₄ ¹⁾	FeSO ₄	
S ₂	CuSO ₄		CdSO ₄ Pb(NO ₃) ₂ C ₄ H ₄ O ₇ SbK
1S	CuSO ₄	[SnCl ₂]	Pb(CH ₃ CO ₂) ₂ ZnSO ₄ NiSO ₄ C ₄ H ₄ O ₇ SbK
1S	CuSO ₄ Pb(NO ₃) ₂	ZnSO ₄ NiSO ₄ FeSO ₄	MnSO ₄
1S	HgCl ₂ AgNO ₃ PdCl ₂		

¹⁾ Nur unter Druck im Rohr.

Umsatz:	vollständig	theilweise	nicht
FeS	ZnSO ₄ NiSO ₄ Co(NO ₃) ₂	TiNO ₃	MnSO ₄
HgS	PdCl ₂		CuSO ₄ AgNO ₃
MnS	NiSO ₄ Co(NO ₃) ₂ FeSO ₄ TiNO ₃		
NiS	CdSO ₄ Pb(NO ₃) ₂	ZnSO ₄ Co(NO ₃) ₂ FeSO ₄	TiNO ₃ [As ₂ O ₃]
PbS	Cu(NO ₃) ₂ Cd(CH ₃ COO) ₂ ¹⁾ SnCl ₂		Co(NO ₃) ₂ FeCl ₂ TiNO ₃
PdS			HgCl ₂ AgNO ₃
Sb ₂ S ₃	HgCl ₂ CuSO ₄		[CdSO ₄] SnCl ₂ ZnSO ₄
SnS	CuSO ₄ [CdSO ₄]		C ₂ H ₃ O ₂ S Pb(NO ₃) ₂ ZnSO ₄
Tl ₂ S	Pb(NO ₃) ₂ ZnSO ₄ NiSO ₄	FeSO ₄	
ZnS	CuSO ₄ Pb(NO ₃) ₂ CdSO ₄ SnCl ₂	NiSO ₄ Co(NO ₃) ₂ } wenig	FeSO ₄ TiNO ₃

Aus dieser Tabelle, resp. dem oben Mitgetheilten, sind folgende allgemeine Schlussfolgerungen hervorzuheben: *Wismuth* bildet das beständigste, *Mangan* das unbeständigste *Sulfid* der geprüften Metallsulfiden; Palladiumsulfid wird von keinem in Rede stehenden Metallsalze, Mangansulfid von sämmtlichen zersetzt, während umgekehrt Palladiumchlorid sämmtliche *Sulfide* Mangansulfat keines derselben angreift. Die gesammten *Sulfide*

¹⁾ Nur unter Druck im Rohr.

metalle (mit Einschluss von Arsen und Antimon) ordnen sich nach ihrer Verwandtschaft zum Schwefel, aus der Beständigkeit ihrer Sulfide abgeleitet, in folgender absteigender Reihe: *Palladium, Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Cadmium, Antimon, Zinn, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Arsen, Thallium und Mangan*. — Anschliessend an diese Resultate wurden in der richtigen Voraussetzung, dass ein Gemisch derjenigen Metalle, welche in der Reihe am weitesten aus einander stehen, durch unvollständige Ausfällung mit Schwefelwasserstoff (resp. vollständige äquivalente Fällung für den einen der Bestandtheile) quantitativ zu scheiden seien, derartige Scheidungen vorgenommen. Es ergab sich dadurch, dass eine völlige *Trennung* erreicht werden konnte: des *Quecksilbers* von Cadmium, Blei, Antimon und Silber, des *Palladiums* von Quecksilber und Silber, des *Kupfers* von Zinn und Cadmium, sowie endlich des *Silbers* vom Kupfer. In neutraler Lösung liess sich *Zink* von sämmtlichen ihm in der Reihe nachfolgenden Elementen, selbst von Arsen, trennen. Die Lösungen sind sämmtlich heiss zu behandeln. — Vergleicht man endlich die obigen Elemente in Rücksicht auf ihre Stellung im *periodischen System*, so zeigt es sich, dass die zu einer gleichen, natürlichen Familie gehörigen Elemente mit grösserem *Atomgewicht* auch eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel besitzen.

J. Giersbach und A. Kefler¹⁾ haben den *Nitrirungsproceß* des *Benzols*²⁾ vom allgemein theoretischen Gesichtspunkte aus weiter verfolgt. Da die vielen in der Abhandlung gebrachten einzelnen Daten hier unmöglich wiedergegeben werden können, so seien nur die allgemeinen Methoden des Processes, sowie die Schlussfolgerungen hervorgehoben. Im Gegensatz zu Spindler (l.c.) wurde der Gehalt der Producte an NO_2 nicht nach Limpricht³⁾ festgestellt, vielmehr der Gehalt der Mischung (nach der Einwirkung) an überschüssiger Salpetersäure durch Titration und somit die in Wirkung getretene Säure aus der Differenz bestimmt. Um zu gleicher Zeit einen grossen Ueberschuss an

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 676 bis 714. — ²⁾ Spindler, JB. f. 1883, 22; f. 1884, 30. — ³⁾ JB. f. 1878, 329.

Salpetersäure zu vermeiden (welcher Ueberschuss die Titrirung erschwert), andererseits eine Trennung der Mischung in zwei Schichten zu verhüten, sowie endlich durch Verdünnung eine passende Verzögerung der Reaction zu erwirken, versetzten Sie von vornherein mit einer erheblichen Menge von Nitrobenzol, welches letztere sich mit einer bis 20 Proc. enthaltenden Salpetersäure in jedem Verhältnisse mischen läßt. Die Einwirkung selbst vollzog sich in mit (nicht eingeschliffenen, aber gut schließenden) Glasstopfen versehenen Reagensröhren, die in einem geräumigen mit Wasser einer bestimmten Temperatur versehenen Blechkasten standen. Die verwendete Salpetersäure war aus käuflichem reinem Product vom spec. Gewicht 1,414 durch vorsichtige Destillation mit Schwefelsäure (2 Vol.) gewonnen derart, daß in der Minute nur zwei bis drei Tropfen übergingen. Die so gewonnene Säure zeigte einen Gehalt von 99,1 Proc. HNO_3 ; sie wurde im Dunkeln aufbewahrt, ihre Verdünnung in der Kälte vorgenommen und etwa hierdurch entstandene niedere Stickstoffoxyde mittelst Hindurchleiten von trockener Luft vollständig entfernt. Bei jeder Versuchsreihe wurde ferner ihr Gehalt von Neuem ermittelt; im Uebrigen wurde bei einer derselben in folgender Art operirt: je 4 ccm Benzol, mit 5 ccm Nitrobenzol verdünnt (in ein paar Versuchen auch unverdünnt), wurden in ein Reagensrohr eingefüllt, durch eine Kältemischung zum Gefrieren gebracht und sodann mit 5 ccm Salpetersäure, welche ebenfalls auf 0° abgekühlt waren, tropfenweise (aus einer mit Hahn und Gummiball versehenen Pipette) unter Umschütteln und Abkühlen des Rohres mit Eiswasser versetzt. Damit die einzelnen Versuche in Zeit und Temperatur gleichförmig wurden, war die Pipette nach oben verschlossen und somit durch Hin- und Herbewegen derselben nur ein Austropfen ermöglicht, welches aber dann in gleichmäfsiger Zeit (15 Minuten) erfolgte, sowie eine Erwärmung der Masse über 0° ausgeschlossen. Nach der Mischung wurde dann jedes Reagensrohr in den Blechkasten gestellt, nach einer bestimmten Zeit herausgenommen, ihr Inhalt in ein 100 ccm Kölbchen gespült, dieses bis zur Marke unter Schütteln mit Wasser angefüllt und endlich von der wässerigen Lösung 50 ccm

mit Normal-Natronlauge titirt. Bezeichnet man nun mit a die in den 50 ccm Flüssigkeit enthaltenen Aequivalente HNO_3 , mit b die entstandene Menge Nitrobenzol in Cubikcentimetern und enthält die ganze Lösung nach der Nitrirung noch c Aequivalente HNO_3 , so ist $a:50 = c:(100 - b)$, d. h. $c = a(100 - b) 50$, resp. $c = 2a(100 - b) 100$. Ist ferner d die vor der Nitrirung vorhandene Menge HNO_3 in Aequivalenten, x diejenige des Nitrobenzols in Aequivalenten, so hat man $x = (d - c) = d - [2a(100 - b) 100]$ und man erfährt somit durch Bestimmung von x den Grad der Nitrirung in Procenten des angewandten Benzols, resp. der Salpetersäure. — In einer anderen Versuchreihe wurde derart abgeändert verfahren, daß nicht die Salpetersäure zu dem mit Nitrobenzol vermischten Benzol tropfenweise hinzukam, sondern daß mit dem Nitrobenzol die Säure möglichst rasch unter tüchtigem Schütteln vermischt und in das Gemisch die jeweilige Menge Benzol, gleichfalls möglichst rasch, doch derart, daß keine Erwärmung stattfand, eingetragen wurde. Bevor die Mischung sodann in dem Blechkasten zur Reaction kam, pipettirten Sie 5 bis 10 ccm heraus und titirten diese mit Normal-Natronlauge nach der Verdünnung, um an den so gewonnenen Daten die nach der Reaction erhaltenen messen zu können. Die durch die Mischung von Benzol mit Salpetersäure eintretende Contraction war so unbedeutend, daß sie vernachlässigt werden durfte. Als allgemeines Resultat ergab sich, daß der Reactionsverlauf (der im Original durch Curventabellen näher erläutert ist) ein derart gleichmäßiger war, daß die Nitrirung mit der Zeit zunächst rascher, später langsamer zunimmt. Da (ein paar Versuchen zufolge) nicht nur bei 100°, sondern sogar bei 17 bis 18° die Nitrirung so rasch ihr Ende erreicht, daß ihr Verlauf sich kaum beobachten läßt, so wurden die Beobachtungen bei 3 bis 4° angestellt. Aber auch bei dieser Temperatur trat mit der starken Säure ein Reactionsverlauf ein, dessen Maximum schon nach wenigen Stunden erreicht war, so daß die spätere Zunahme in der Nitrirung fast gleich Null sich gab. Wird dagegen die Säure mit Wasser oder Nitrobenzol verdünnt, so geht zuerst eine weniger heftige, aber bedeutend

gleichmäßisere Nitrirung von statten. — Einige Versuche sind ferner mit *Salpetersäureanhydrid* angestellt, welches letztere nach Weber¹⁾ bereitet war, wobei jedoch beobachtet wurde, daß die von Diesem vermerkte heftige Reaction zwischen *Phosphorsäureanhydrid* und *Salpetersäure* nur dann eintritt, wenn letztere noch erhebliche Mengen Wasser enthält. Bereitet man diese jedoch nach obiger Vorschrift (wonach sie fast wasserfrei mit dem spec. Gewicht von 1,525 entsteht), so tritt bei ihrer Mischung mit *Phosphorsäureanhydrid* keine fühlbare Erwärmung ein (ein auch in *thermochemischer* Beziehung correctes Verhalten, da P_2O_5 und N_2O_5 nach Thomsen²⁾ die gleiche *Lösungswärme* von ± 30000 cal. besitzen). Destillirt man sodann das Gemisch vorsichtig (bei etwa 30°), so geht das *Salpetersäureanhydrid* in farblosen Tropfen über, die in der mit Eiswasser gekühlten Vorlage zu Krystallen erstarren. Dieses durch Verschmelzen gereinigte Anhydrid gab sowohl in der Kälte als auch im Rohr mit *Benzol* oder *Mononitrobenzol* bei 50 bis 55° lediglich *m-Dinitrobenzol*³⁾; erhitzt man letzteres mit der Auflösung des Anhydrids in concentrirter Schwefelsäure auf offener Flamme bis zu 160° , so erhält man „symmetrisches“ *Trinitrobenzol*⁴⁾. — Eine nächste Versuchsreihe wurde mit vollkommen wasserfreier *Salpetersäure* = HNO_3 angestellt, so daß Wasser von vorn herein ausgeschlossen war, hingegen das Nitrobenzol in derartigen Menge hinzugefügt, daß eine Vermehrung desselben auf die Reaction nur geringen Einfluß auszuüben vermochte; wobei eine solche Verlangsamung der Umsetzung eintrat, daß der Verlauf derselben bequem beobachtet werden konnte. Zur Darstellung einer 100 procentigen *Salpetersäure* (spec. Gewicht = 1,548) wurde die oben erwähnte 99 procentige Säure, wie für die Bereitung ihres Anhydrids, mit *Phosphorsäure* destillirt, jedoch ohne besondere Vorsicht, und das so erhaltene, nicht völlig anhydrische Präparat, nachdem es durch Einblasen trockener Luft von Stickoxyden

¹⁾ JB. f. 1872, 194. — ²⁾ Thermochem. Unters. 2. 204, 226 (in den JB. nicht übergegangen). — ³⁾ JB. f. 1874, 378 (Schmelzpunkt 87°). — ⁴⁾ JB. f. 1876, 376 (Schmelzpunkt 120°).

betreit, sowie durch Titrirung auf seinen Gehalt geprüft war, mit dem 99procentigen in berechneter Menge gemischt. Diese 100procentige Säure mußte in kleinen, sorgfältig verschlossenen Fläschchen zur Vermeidung von Zersetzung an einem dunklen, kühlen Orte aufbewahrt werden. Für jeden Versuch kam der Inhalt eines ganzen Fläschchens zur Verwendung; um des Wägens überhoben zu sein, wurde gemessen und das Gewicht der Substanzen mittelst der specifischen Gewichte ($\text{HNO}_3 = 1,548$, Benzol $= 0,8815$, Nitrobenzol $= 1,182$) nachher berechnet; die Versuchstemperatur (im Wasserkasten) betrug 18° und war im übrigen das Verfahren derart, daß zunächst das gemessene Nitrobenzol in den (Erlenmeyer'schen) Kolben kam, sodann die Salpetersäure und endlich das Benzol unter gutem Durchschütteln des Gemisches. Der im Wasserkasten verbleibenden Masse wurden dann in bestimmten Zeitabschnitten 5ccm entnommen und titirt. Bezeichnet K_0 diejenige Menge (in Cubikcentimetern) Alkali, welche zur Titration der Probe 0, d. h. unmittelbar nach Bereitung des Gemisches, und K die andere, die für eine andere Probe erforderlich war, so ist, wenn für Procente der angewendeten Säure berechnet wird, $100[1 - (K/K_0)] = 100[(K_0 - K)/K_0]$; welcher Ausdruck also angiebt, wie viel von 100 Aeq. Säure während der Reaction verschwunden sind, wobei vorausgesetzt wird (was auch thatsächlich möglich war), daß die beim Gemische eintretende Contraction vernachlässigt werden durfte. Aus den derart erhaltenen Versuchsdaten konnte zunächst gefolgert werden, daß das Benzol als Verdünnungsmittel wirkt, insofern es die Säuremolekeln auf einen größeren Raum vertheilt; es wurde nämlich bemerkenswerther Weise beobachtet, daß die Reaction durch Verminderung der Benzolmenge beschleunigter von statten ging. Dies geschah selbst dann, wenn letztere bei Weitem nicht ausreichte zum völligen Umsatze der Salpetersäure. Hierin weicht der *Nitirungsproceß* des Benzols von anderen Vorgängen, z. B. auch der Esterificirung, völlig ab, da bei letzterem Prozesse sowohl einerseits ein Ueberschuß an Säure (gegen den Alkohol) als auch andererseits ein solcher an Alkohol (gegen die Säure) ausschließlichsch beschleunigend wirkt.

Sonst zeigte sich, daß nach Verlauf von einigen Tagen der stündliche Zuwachs an Nitrobenzol in allen Versuchsreihen fast gleich war; so verschieden also auch der anfängliche Verlauf der einzelnen Versuche (je nach der Menge Benzol resp. Säure) sein kann, so streben sie doch sämtlich einem Grenzzustande entgegen, der in der Mehrzahl nach etwa drei Tagen erreicht ist. — Endlich wurden auch verschiedene Versuchsreihen zur Bestimmung der *Anfangsgeschwindigkeit* der in Rede stehenden Reaction ausgeführt und dafür wie sonst alle zur Anwendung kommenden Stoffe in unveränderlichen Mengen hinzugefügt, mit Ausnahme eines einzigen, der variierte. Um den Proceß möglichst zu verlangsamen, wurde bei einer dem Gefrierpunkte nahen Temperatur operirt. Die nähere Manipulirung war derart, daß der zu verwendende Kolben mit einigen bestimmten Cubikcentimetern Nitrobenzol oder Wasser (falls diese überhaupt zur Verwendung kamen) beschickt, nach dem Wägen die ungefähre Menge der betreffenden Salpetersäure hinzugefügt und abermals gewogen wurde. Danach kam die aus dem gefundenen Gewichte Säure berechnete Menge Benzol, eventuell auch noch Nitrobenzol oder Wasser hinzu derart, daß Sie das Benzol zuletzt in das abgekühlte Gemisch einfließen ließen. Während der ganzen Zeitdauer der Reaction wurde der Kolben in Eiswasser umgeschwenkt (statt ruhig darin zu stehen); letzterer selbst faßte 200 ccm; er war mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen. Nach 15 Minuten ist die Reaction mittelst Zuschütten von Wasser zu unterbrechen und sodann die gesamte Flüssigkeit (mit dem Benzol und Nitrobenzol) zu titriren, um die Menge der verbrauchten Säure zu erfahren. Von dieser erforderten 4.44 g 50,0 ccm Alkalilauge. Wurden Nitrobenzol, Wasser und Säure bei 15°, das Benzol bei 6° gemessen, so waren äquivalent: 1 g = 0.6431 ccm Säure, 1.647 ccm Nitrobenzol, 0.2858 ccm Wasser und 1.384 ccm Benzol. Uebrigens ist zu bemerken, daß man verschiedene Resultate erhält, je nachdem man bei der Titrirung zu der Säure später Wasser hinzufügt oder die letztere sogleich ins Wasser laufen läßt; im ersteren Falle entweichen beim Wasserzusatz geringe Mengen von Salpetersäuredämpfen. Nur

wurde aber nach Obigem die Reaction durch Hinzufügen von Wasser unterbrochen und um den dadurch begangenen Fehler möglichst zu paralysiren, mußte der Gehalt der ursprünglich eingesetzten Säure derart bestimmt werden, daß diese in einem 200-cm-Kolben, genau wie das Reaktionsgemisch, 15 Minuten hindurch verblieb, nun mit Wasser versetzt und danach titirt wurde. Die einschlägigen Versuche ergaben: 1) Für die Wirkung der *Salpetersäure*, daß die Bildung von *Mononitrobenzol* für ein Mehr von 50 Aeq. Säure im Mittel aller Zahlen um 2,2 Proc. wächst; von 100 Aeq. Säure an, d. h. von dem Punkte an, bei welchem die Säure dem Benzol gegenüber in äquivalenter Menge vorhanden ist, im Mittel um 2,55 Proc. Von hier an ist also der Procentsatz der zur Nitrirung verbrauchten Säure nahezu proportional der vorhandenen Säuremenge. 2) Für den Einfluß von Nitrobenzol wurde nur festgestellt, daß dieses die Reaction (wie auch schon oben erwähnt) verzögert, ohne daß jedoch diese verzögernde Wirkung seiner Menge proportional wäre; dieselbe ist im Uebrigen sehr bedeutend, so daß eine Verdoppelung des Volums an jenem die Nitrirung etwa bis auf den zehnten Theil reducirt. 3) Der Einfluß des Wassers ist ebenfalls verzögernder Natur, jedoch (gegenüber dem Nitrobenzol) derart, daß die Verzögerung für *äquivalente* Mengen geringer ist, als die durch Nitrobenzol, obwohl für gleiche Volumina umgekehrt das Wasser bedeutend mehr verzögernd wirkt. 4) Je weniger *Benzol* im Verhältniß zur Säure vorhanden ist, je größer ist der Umsatz (vgl. oben), aber nicht nur in Beziehung auf die angewendete Menge Benzol, sondern auch auf die Säuremenge. 5) Ergaben die Versuche mit Benzol und Säure allein, ohne jeglichen Zusatz, in Uebereinstimmung mit 4), daß die Reaction durch überschüssiges Benzol aufgehalten wird; es wirkt dieses somit als Verdünnungsmittel, indess bei Weitem nicht so stark als eine äquivalente Menge Nitrobenzol, da 100 Aeq. des letzteren stärker verzögern, als selbst 700 Aeq. Benzol. Nach dem unter 1. verzeichneten Resultat, welches die Bildung von Nitrobenzol bei niederer Temperatur (und zwar etwa 3°) für einen Zuwachs von 50 Aeq. Säure im Mittel um 2,2 Proc., resp. von 100 Aeq. Säure

an um 2,5 Proc. angiebt, läßt sich der Procentsatz von *Säure*, welcher in 15 Minuten bei der angegebenen Temperatur *Benzol* nitirend wirkt, darstellen durch die Formel: $(\text{Proc.} = 2,2 + 5,1 \cdot [(S - 100) \cdot 100] = 2,2 + 5,1 \cdot [(S/100) - 1])$, allerdings unter der Voraussetzung, daß die mit 100 Aeq. *Benzol* sowie 100 Aeq. *Nitrobenzol* zusammengebrachte Anzahl *Säureäquivalente* nicht kleiner ist als 100. Ist sodann *Nb* die Anzahl der in 15 Minuten dabei aus 100 Aeq. *Benzol* entstehenden Äquivalente *Mononitrobenzol*, so läßt sich letzteres berechnen mittelst der Gleichung $Nb = S/100 \cdot [2,2 + (S/100 - 1)] = 5,1(S/100)^2 - 2,9 \cdot S/100$. Da nun der Procentsatz des nitrirten *Benzols* nicht von der absoluten Quantität sondern lediglich vom Verhältniß der in Arbeit genommenen Stoffe abhängt, so kann letztere, für 100 Aeq. *Benzol* geltende Gleichung auch in die folgende, allgemeinere Form übergehen: $Nb = 5,1(S/B)^2 - 2,9 S/B$. Da ferner zwischen dem Procentsatz des nitrirten *Benzols* und demjenigen der verbrauchten *Salpetersäure* die Beziehung stattfindet: $Nb : Ns = S : B$, oder $Nb \cdot B = Ns \cdot S$, mithin $Ns = Nb \cdot (B/S)$, so erhält man für die Procente an *Säure* die Gleichung $Ns = 5,1 \cdot (S/B) - 2,9$. Die Gültigkeit dieser Gleichungen für *Nb* und *Ns* ist an die Bedingung geknüpft, daß stets $S \geq B$ sei; im Uebrigen wurde mittelst der Beobachtungsdaten die Anwendbarkeit derselben genügend erwiesen. Es wird also um so weniger *Benzol* nitriert je mehr man davon (bei gleichbleibender Menge *Salpetersäure*) hinzufügt. Der innerhalb 15 Minuten bei 3° stattfindende *Nitrirungsproceß* kann, und zwar für den ersten und letzten der Versuche, durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden: 1) $1000 \text{ HNO}_3 + 1000 \text{ C}_6\text{H}_6 + 1000 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 978 \text{ HNO}_3 + 978 \text{ C}_6\text{H}_6 + 1022 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 22 \text{ H}_2\text{O}$ (also die oben bemerkte Nitrification von 2,2 Proc.) und 2) $1000 \text{ HNO}_3 + 222 \text{ C}_6\text{H}_6 + 222 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 801 \text{ HNO}_3 + 23 \text{ C}_6\text{H}_6 + 421 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 199 \text{ H}_2\text{O}$ (mithin eine nitirende Wirkung der *Salpetersäure* um mehr als 20 Proc.). Gegenüber also den umkehrbaren Processen und auch einigen nicht umkehrbaren (z. B. die oben bemerkte Esterificirung) ist der *Nitrirungsproceß* derart

schieden, daß nicht nur die verschiedenen der in Umsetzung tretenden Massen für sich verschieden auf den Vorgang wirken, sondern daß der eine der reagirenden Bestandtheile (Benzol) denselben geradezu hemmt. Vermehrung der Säure vermehrt den Umsatz, Vermehrung des Benzols dagegen vermindert ihn. Eine kinetische Erklärung dieses Vorganges ist daher nicht möglich.

W. Will und G. Bredig¹⁾ machten eine sehr ausführliche Mittheilung über *Massenwirkung* bei der Umwandlung des *Hyoscyamins* in *Atropin* unter dem Einflusse von Alkalien²⁾. Zur Bestimmung der Grösse dieser Wirkung diente die *specifische Drehung* der Basen, von denen diejenige des Hyoscyamins sich zu $[\alpha]_D = -20,97$ ergab, diejenige des Atropins zu $[\alpha]_D = -1,89$; als Lösungsmittel für Hyoscyamin wurde eine Mischung von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Wasser benutzt. Sie beobachteten dann zunächst den Einfluß einer gleichen Menge Alkali auf verschiedene Mengen Hyoscyamin und versetzten zu dem Ende je 15 ccm seiner Lösung, welche in 100 ccm 6,6667 g der Base enthielt, sowie je 15 ccm einer solchen von doppelter Concentration (13,3334 g in 100 ccm) möglichst rasch mit je 1 ccm Normal-Natronlauge; welcher Versuch sodann mit Natronlauge von vierfacher Stärke wiederholt wurde. Das verwendete Natron war aus Alkohol umkrystallisirt. Nachdem nunmehr der Zeitpunkt der Mischung mit der Uhr bestimmt worden, kam die Flüssigkeit unter Umschlütteln in einen kleinen Cylinder sowie danach zur Beobachtung in den Polaristrobometer, und zwar in ein Rohr von 22 cm Länge. Es konnten derart in einer Minute eine bis zwei Ablesungen gemacht werden und wurde zu jeder Einstellung die zugehörige Zeit notirt. Hierzu muß dann noch bemerkt werden, daß das Drehungsvermögen der Alkaloidlösungen als so gut wie unabhängig von der Concentration angesehen werden kann, daß also das Lösungsmittel auf die Rotation so gut wie keinen Einfluß besitzt. Aus den im Original gegebenen diesbezüglichen Tabellen, die hier nicht mitgetheilt

¹⁾ Ber. 1888, 2777 bis 2797. — ²⁾ Will, dieser JB.: Alkaloide.

werden können, geht zunächst hervor, daß die gleiche Menge Alkali (1 ccm einer normalen oder auch vierfach normalen Natronlauge) eine Hyoscyaminlösung (15 ccm) von der Concentration $1 = 13,3334$ in 100 ccm in der gleichen Zeit auf den doppelten Drehungswinkel brachte, wie die gleiche Menge einer Hyoscyaminlösung von der Concentration $\frac{1}{2} = 6,6667$ in 100 ccm. Man kann also allgemein sagen, daß unter dem Einflusse derselben Menge Natronhydrat in der Volumeinheit verschiedene Mengen von Hyoscyamin in gleichen Zeiten das gleiche Reaktionsstadium erreichen; mithin ist die *Reaktionsgeschwindigkeit* bei gleicher Natronmenge für verschiedene Mengen Hyoscyamin die gleiche. Der Vorgang bildet demzufolge ein Analogon zu demjenigen der Inversion des Rohrzuckers, bei welcher nach Wilhelmy¹⁾ für gleiche Säuremengen die Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Zuckermengen in der Volumeinheit gleich groß ist. Es besagt dies also, daß die angewendete Säuremenge durch die Reaction in keiner Weise modificirt und dadurch theilweise unwirksam wird; sowie analog, angewendet auf die in Rede stehende Umwandlung von *Hyoscyamin* in *Atropin*, daß hierbei die angewendete Basenmenge durch dieselbe gleichfalls in keiner Weise modificirt und theilweise unwirksam werde; sie bleibt vielmehr während des ganzen Vorganges in ihrer Quantität völlig unversehrt. Die Wirkung der Basen ist somit eine *katalysirende*²⁾; indess konnte beobachtet werden, daß sich bei derselben Zwischen- resp. Nebenproducte, z. B. Tropin und Tropasäure, bildeten, die sich namentlich bei Anwendung überschüssiger Lauge in fälschbarer Menge zur Abscheidung bringen ließen. Da jedoch diese Körper Spaltungsproducte des Atropins³⁾ sind, so dürften sie sich vielleicht erst aus diesem gebildet haben, statt, anfänglich aus Hyoscyamin entstanden, die Synthese des Atropins⁴⁾ bewirkt zu haben. Um jedoch die Reaction als eine „katalytische“ näher zu präcisiren, haben Sie die Gültigkeit folgender, der zuerst von Wilhelmy (l. c.) aufgestellten analogen Gleichung geprüft:

¹⁾ JB. f. 1850, 171. — ²⁾ Vgl. Ostwald, JB. f. 1883, 21. — ³⁾ Kraut, JB. f. 1868, 563. — ⁴⁾ Ladenburg, JB. f. 1879, 821.

log nat $A(A-x) = B \cdot C \cdot t$, in welcher (angewendet auf die in Rede stehende Umsetzung) A die ursprünglich vorhandene Hyoscyaminmenge, t die Zeit, zu welcher die Menge x in Atropin verwandelt ist, B die Menge der wirksamen Base in der Volumeneinheit und C die Geschwindigkeitsconstante¹⁾ bedeutet. Besteht die Gleichung, so muß, wenn B (in diesem Falle die Natronmenge) viermal größer wird, t viermal kleiner werden; d. h. dieselben Mengen Hyoscyamin müssen von der Menge 1 Natronhydrat (in der Volumeinheit) in der vierfachen Zeit in dasselbe Reactionsstadium gebracht werden, wie von der Menge 4 an Natronhydrat ($t_1 = \text{Const.}$). Auch die hierauf bezüglichen Versuche wurden mittelst des Polaristrobometers ausgeführt in Schichten gleicher Länge, sowie mit den Hyoscyaminlösungen obiger Stärke (6,6667 resp. 13,3334 g im Liter). Bei längerer Versuchsdauer ergab sich nun allerdings kein mit der Theorie übereinstimmendes Resultat, indess doch etwa bis zu 17 (t_1) resp. 69 (t_1) Minuten für Hyoscyaminlösungen der Stärke 6,6667 oder bis zu 29 (t_1) resp. 115 (t_1) Minuten für solche der doppelten Stärke 13,3334. Ein ähnliches Resultat entstand, wenn statt Natronlauge *Dimethylamin* in normaler resp. vierfach normaler Stärke angewendet wurde; nur bedurfte es einer erheblich größeren Menge Zeit, um mit dieser Base den gleichen Polarisationswinkel wie mit Natronlauge zu erzeugen. Dafs bei längerer Versuchsdauer abweichende Werthe erscheinen, liegt offenbar an der oben schon erwähnten Bildung der Nebenproducte: Tropin und Tropasäure, welche letztere vor Allem auf die zur Reaction verwendete Base als vermindernde Kraft wirkt. Je nach der Natur dieser letzteren wird daher eine gröfsere oder kleinere Abweichung der nach Obigem sich ergebenden Constante t_1/t_1 stattfinden, und zwar nicht nur im eben erörterten (negativen) Sinne; sondern, da durch das entstehende Tropin eine optisch active Substanz (Atropin) zerstört wird, so wird das Drehungsvermögen der Hyoscyaminlösung rascher vermindert, als der thatsächlichen Bildung von Atropin entspricht: es tritt also eine scheinbare Be-

¹⁾ Vgl. Ostwald, JB. f. 1884, 20.

beschleunigung der Reaction ein (positive Abweichung). — Sodann führten Sie vergleichende Untersuchungen aus über den Reaktionsverlauf der Atropinbildung mittelst verschiedener Basen, und zwar neben Natronlauge mittelst Normallösungen von Kalihydrat, dem oben schon erwähnten *Dimethylamin* in einfacher und vierfacher Normallösung, *Tetramethylammoniumhydrat*, sowie endlich Ammoniak in elfacher Normallösung. Es zeigte sich, daß Dimethylamin und Ammoniak eine bedeutend langsamere Wirkung (letzteres die schwächste) auf Hyoscyaminlösung ausüben, als wie die übrigen Basen, selbst Tetramethylammonium nicht ausgeschlossen. Die einzelnen bezüglichen Daten können hier nicht mitgetheilt werden; sie sind im Original mittelst Curven angegeben. — Unter der Annahme ferner, daß der von Wilhelmy (l. c.) bereits gezogene Schluß; daß eine jede katalytische Reaction zu einem Endpunkte führen müsse, in welchem die *völlige* Umsetzung der einen Substanz in die andere (Zucker in Invertzucker) geleistet sei, demgemäß auch das Hyoscyamin *völlig* in Atropin bei Gegenwart von Basen übergeführt werden könne — fanden Sie die oben (S. 23) schon verzeichnete *specifische Drehung des Atropins* zu $[\alpha]_D = -1.89$; wonach also wirklich diese Base schwach linksdrehend wäre¹⁾. Sie untersuchten zu dem Zwecke Lösungen, welche, anfangs mit Hyoscyamin von der Concentration 6,6667 besetzt, nach Verlauf von drei bis vier Stunden durch die drei starken Basen (Kali, Natron, Tetramethylammoniumhydrat) *völlig* in Atropinlösungen verwandelt waren. Auf Grund der so erhaltenen Zahl versuchten Sie dann, die in obiger Gleichung verzeichnete *Geschwindigkeitsconstante C* für die Hauptreaction bei verschiedenen Basen zu berechnen ($C = 1/Bt \cdot \log \text{nat} [A/(A-x)]$). Es ergab sich indeß alsbald, daß die so gefundenen Werthe selbst innerhalb derselben Curve für verschiedene Basen allgemein nicht constant blieben, sondern vielmehr dem Einflusse der Nebenreaction (Bildung von Tropin und Tropasäure) unterworfen waren; indeß mit Ausnahme einer Curve für Tetramethylammoniumhydroxyd; wonach also bei Anwendung

¹⁾ Vgl. E. Schmidt, JB. f. 1881, 948.

dieser Base die Nebenreaction sistirt wäre. — Endlich bemerkten Sie noch, daß auch Natriumcarbonat die Ueberführung von Hyoscyamin in *Atropin* erwirke; eine Thatsache, welche für die *Fabrikation* letzterer Base von Bedeutung sein könnte. Die Geschwindigkeit der Reaction mit dem Carbonat ist ungefähr die der äquivalenten Menge Dimethylamin, d. h. ziemlich gering.

Eine Abhandlung von F. Braun¹⁾ über einen qualitativen Satz für *Zustandsänderungen* irgend eines, auch *chemischen*, und zwar nicht eindeutigen *Systems* kann hier, des lediglich speculativen Inhalts wegen, nur erwähnt werden, zumal die darin erörterten Beispiele experimenteller Art früher²⁾ schon Berücksichtigung gefunden.

Eine Abhandlung von M. Planck³⁾ über das *chemische Gleichgewicht* in verdünnten *Lösungen* ist wesentlich eine Fortsetzung der früher⁴⁾ kurz erwähnten Arbeit, welche, wie diese, einen längeren Auszug nicht gestattet. Er nahm wesentlich Bezug auf die van't Hoff'schen⁵⁾ Gleichungen und den von Diesem eingeführten Coëfficienten i und leitete Er aus Seiner gesammten Untersuchung folgende allgemeine Regel ab: Wenn die *Moleküle* eines Stoffes in einer verdünnten Lösung nicht sämmtlich von normaler Beschaffenheit sind, so hat man bei der Aufstellung einer Gleichgewichtsformel gerade so zu verfahren, als ob nur die am zahlreichsten auftretenden Molekülarten des Stoffes vorhanden wären. Auf die anderen Molekülarten braucht keine Rücksicht genommen zu werden. Dieser Satz ist gültig für beliebige Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln, einerlei, ob $i >$ oder < 1 .

Die Abhandlungen von H. W. Bakhuis Roozeboom über die *Dissociation* von *Hydraten*⁶⁾, die Theorien des *chemischen Gleichgewichtes*⁷⁾, sowie die *Umwandlungstemperatur* wasserhaltiger

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 337. — ²⁾ Braun, JB. f. 1887, 135 ff.; siehe auch Zeitschr. phys. Chem. 1887 1, 259. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 34, 139 bis 154. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 6. — ⁵⁾ Dasselbst, 1890 ff. — ⁶⁾ JB. f. 1884, 230, 314 ff.; f. 1885, 215 f., 217, 218 ff. — ⁷⁾ JB. f. 1886, 170 f., 171 ff.; f. 1887, 45.

*Doppelsalze*¹⁾ sind, erheblich gekürzt, auch in ein deutsches Journal²⁾ übergegangen.

D. Konowalow³⁾ hat Seine⁴⁾ Studien über die Bildung und Zersetzung der *Ester* nunmehr vom allgemeinen theoretischen Gesichtspunkte aus weiter fortgesetzt und wurde zu dem Ende zunächst die Einwirkung von Säuren auf den tertiären *Essigsäure-Amyläther* näher studirt, welcher, wie schon erwähnt, sowohl für sich (beim Erhitzen auf 160°) als auch unter dem Einflusse von Propion- oder Buttersäure in Essigsäure und Amylen zerfällt. Zur speciellen Untersuchung kamen die Säuren: *Essigsäure*, *Mono-*, *Di-* und *Trichloressigsäure*, sowie *Chlor-* und *Jodwasserstoff*, welche letztere beide übrigens zur Bestimmung der Wärmetönung für die Zersetzung: $C_5H_{11}C_2H_3O_2 = C_3H_7 + C_2H_5O_2$ dienten; von der aber bis jetzt nur constatirt wurde, daß sie mit *Wärmecabsorption* von statten gehe. Für die Wirkung der Essigsäure gegenüber derjenigen von Jodwasserstoff sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden; erstere Säure liefert Zersetzung durch *Contactwirkung*, da ja die wirkende Substanz die gleiche ist, wie die beim Zerfall auftretende; wogegen bei Jodwasserstoff die Contactwirkung ganz ausgeschlossen erscheint, vielmehr die Reaction derart vor sich geht, als ob Essigsäure durch Jodwasserstoff einfach verdrängt werde. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff sind deutlich zwei Vorgänge: Zersetzung des Esters einerseits und Bildung von Amylchlorid andererseits zu unterscheiden. Die Menge des entstehenden Chlorids ist sodann leicht auf die Weise zu bestimmen, daß man das Reactionsproduct 15 bis 30 Minuten hindurch mit der 100fachen Menge Wasser schüttelt; es wird hierbei das erstere völlig zersetzt während das verbliebene Acetat nur spurenweise Zersetzung zeigt — und kann somit später die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure durch Barytwasser titrimetrisch bestimmt werden. Es zeigte sich nun bei den betreffenden derartigen Versuchen, daß die Quantitäten des aufgenommenen Chlorwasser-

¹⁾ JB. f. 1887, 45 ff. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 449, 513. — ³⁾ Zeitschrift phys. Chem. 2, 6. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 1264.

stoffs (beim Einleiten in den Ester) mit denjenigen der austretenden Essigsäure einander nicht äquivalent waren; vielmehr bildet sich von der letzteren mehr, als dem Gewichte des eingeleiteten Gases entspricht. Mithin gehen die beiden hier in Betracht kommenden Vorgänge: Zersetzung des Amylacetats und Bildung von Amylchlorid, getrennt neben einander her, und zwar die Zersetzung des Acetats rascher als die Bildung des Chlorids. — Für die Versuche mit den anderen, oben genannten Säuren wurde das Amylacetat mit einer bestimmten Menge einer solchen gemischt und die Aenderung des Titors (mit Barytwasser) mit der Zeit bei constanter Temperatur beobachtet. Für *Trichloressigsäure* wurde derart constatirt, daß bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach acht Tagen eine Zersetzung nicht erfolgte, bei 50° nur 1,39 bis 3,42 (nach drei bis zehn Stunden) Proc. des Esters, dagegen bei 99° schon nach sechs Stunden 75,2 Proc. desselben zerfallen waren. Es fällt also die *Geschwindigkeit der Zersetzung* stark mit sinkender Temperatur und im Uebrigen ist eine Grenze der Zersetzung, bei Anwendung von 25 Mol. Säure auf 100 Mol. Ester, etwa 75 Proc. des angewendeten Esters entsprechend, zu constatiren. Indefs bleibt nicht das Amylacetat, sondern der neugebildete Ester der Trichloressigsäure unzersetzt, wie eingehend constatirt wurde. Bei der Anwendung von *Dichloressigsäure* (30 Mol. auf 100 Mol. Ester) geht die Reaction, ebenfalls für 99°, etwas langsamer, aber doch etwas vollständiger von statten, da in sechs Stunden nur 34,82, in 24 Stunden jedoch 77 Proc. Amylacetat davon zersetzt wurden. Erheblich langsamer findet die Zersetzung des Essigsäure-Amyläthers (100 Mol.) mit *Monochloressigsäure* (24 Mol.) statt, welche ausserdem eine höhere Temperatur gebraucht. Bei 99° lassen sich nämlich durch 24stündige Einwirkung nur 9,47 Proc. Ester zersetzen, bei 156° dagegen schon 87,1 Proc. in zwei Stunden. Auch wächst gegenüber der Wirkung der obigen Säuren bei dieser die Geschwindigkeit der Zersetzung mit der Zeit, welche Thatsache der bei dem Proceß auftretenden freien Essigsäure zuzuschreiben ist, welche letztere im Uebrigen die Reaction viel schwächer beeinflusst als Monochloressigsäure. Entgegengesetzt

der Essigsäure wirkt das Amylen, als zweites Zersetzungsproduct des Amylacetats, mithin verzögernd, auf die Umsetzung, wodurch Abweichungen in der Geschwindigkeitsconstante eintreten, deren Gröfse indefs zunächst nicht gemessen wurde. Allgemein läfst sich jedoch aus den bisherigen Ergebnissen folgern, dafs die Geschwindigkeit der Zersetzung des Amylesters den Geschwindigkeitscoefficienten der jeweilig wirkenden, in Rede stehenden Säuren entspricht.

Derselbe¹⁾ hat in einer fortgesetzten Arbeit über obiges Thema die Verbindungen des *Amylens* mit den obigen Säuren: *Essigsäure*, *Mono-*, *Di-* und *Trichloressigsäure*, als Fälle des *chemischen Gleichgewichtes* näher studirt. Es wurde dem entsprechend umgekehrt wie in den früheren Versuchen nicht die Zersetzung des Essigsäure-Amylathers, sondern vielmehr die Bildungsweise dieses Körpers und seiner Substitutionsproducte aus Amylen mit den einzelnen Säuren vorgenommen. Würde es sich hierbei ergeben, dafs diese Ester sich bei der gleichen Temperatur bilden, bei welcher sie zerfallen, so würden sie Gleichgewichtszustände, resp. Dissociationserscheinungen im flüssigen Zustande, die jenen äquivalent sind, ergeben. Mit Essigsäure verläuft die Einwirkung auf Amylen sehr langsam, so dafs bei gewöhnlicher Temperatur nach drei Monaten erst in einer Mischung von 100 Mol. Säure und 150 Mol. Kohlenwasserstoff 1,4 Proc. Ester entstanden waren; bei 99° wurden dagegen in 20 Stunden 1,6 Proc. Ester gebildet. Viel lebhafter wirkt die Monochloressigsäure (1172 Mol. auf 1000 Mol. Amylen), welche bei 99° innerhalb einer Stunde bereits 19,7 Proc. des Chloressigesters erzeugte. Dichloressigsäure (1000 Mol. auf 1185 Mol. Amylen) gab schon bei gewöhnlicher Temperatur (18,5°) nach einer Stunde 21,71 Proc., nach 400 Stunden jedoch 74,6 Proc. Ester; bei 99° innerhalb einer Stunde bereits 51,3 Proc., welche Menge auch nach fünf Stunden nicht weiter vermehrt wurde. Endlich die am stärksten wirkende Trichloressigsäure (1134 Mol. auf 1000 Mol. Amylen) lieferte bei 18,5° in einer halben Stunde

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 380.

77,3 Proc., nach vier Stunden 85,35 Proc., nach 24 Stunden war 89,86 Proc.; eine Erhöhung der Reactionstemperatur (99°) vermehrte die Menge des Umsatzes nicht, sondern verringerte im Gegentheil ein wenig. Uebrigens steht die Bildung der Verbindungen in einer besonderen Abhängigkeit der beiden Componenten: es entsteht nämlich, entgegengesetzt dem Gesetze der Massenwirkung, um so weniger Ester, je größer der Ueberschuß an Amylen ist; wogegen ein Ueberschuß von Säure für die Bildung des Esters sehr günstig erscheint. Mit Amylen wirken gerade wie bei der Zersetzung des Amylacetats (siehe oben) auch bei seiner Bildung resp. derjenigen seiner Substitutionsproducte die Säuren beschleunigend ein. Die freie Dichloressigsäure wirkt hauptsächlich, genaueren Versuchen zufolge, zersetzend auf ihren Ester: *Dichloressigsäure-Amyläther*, und zwar bei 99°, ein, während der reine Ester bei dieser Temperatur, trotz der nach Obigem hierbei leicht erreichbaren Menge der Bildung, ziemlich beständig ist. Enthält er nur Spuren von freier Säure, so läßt er sich unter einem verminderten Druck von 25 mm fast ohne Zersetzung destilliren; er siedet dann bei 115°. Die Beständigkeit dieses Esters hängt also von seiner Reinheit, d. h. dem Gehalt an freier Säure, ab; im Uebrigen findet seine Zersetzung bei der gleichen Temperatur wie seine Bildung aus Amylen und Dichloressigsäure statt, wonach also ein bestimmter Gleichgewichtszustand für diese Verbindung sich ergäbe. Die Reaction zwischen ihren Componenten ist mithin eine umkehrbare, d. h. als *Dissociationserscheinung* anzusehen; indeß ist doch die gewöhnliche Vorstellung, daß der Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaction durch zwei getrennt vor sich gehende, entgegengesetzte Vorgänge bedingt sei, hier nicht ganz zutreffend, da die Ursache des Gleichgewichtes weniger an die allerdings bestehenden zwei entgegengesetzten Reactionen, als vielmehr an die Wirkung überschüssiger Säure, also nur dem einen der Bestandtheile, geknüpft ist. Zur Erklärung dieser besonderen Art von Dissociationsvorgang führte Er eine Reihe von Analogiefällen, sodann aber auch die Hypothese der Bildung von *Doppelmolekülen* an,

wie sie Raoult¹⁾ aus Seinen Gesetzmäßigkeiten für das Erstarren von Lösungsmitteln ableiten zu können glaubte. Konowalow macht die sehr verständige Annahme, daß z. B. durch Einwirkung der Essigsäure auf *Essigsäure-Amyläther* nach folgender Gleichung ein Doppelmolekül *Essigsäure* sich bilden könne: $C_5H_{11}C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2 = C_5H_{10} + (C_2H_4O_2)_2$; welche Annahme auch mit den oben vermerkten Thatsachen übereinstimmt, daß ein größerer Ueberschuß an Säure eine lebhaftere Zersetzung des Esters hervorruft. Nicht minder gut erklärt sich dann auch die Wirkung des Amylens, welche derjenigen der Säure durch die Verhinderung der Molekülverbindung entgegengesetzt sein muß. Dies wurde noch besonders an der Zersetzung des *Amylenacetats* constatirt, wenn der Ester mit einer bestimmten Menge Essigsäure und einer wechselnden an Amylen auf 181° erhitzt wurde. Hiernach fand Folgendes statt: Eine Mischung von 100 Mol. Ester und 29,36 Mol. Essigsäure gab nach einer Stunde 29,62 (Procente?), nach zwei Stunden 90,56 Zersetzungsproduct. Kamen zu dieser Mischung noch 82,6 Mol. Amylen hinzu, so trat nach einer Stunde eine Zersetzung von nur 2,9 (Procenten?) ein, während eine solche, mit 100,3 Mol. Amylen versetzt, in zwei Stunden 12,8 (Procente?) Zersetzungsproduct lieferte. — Werden die specifischen Wirkungen der Säure resp. des Amylens dadurch zum Theil aufgehoben, daß die Verbindung derselben in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels vor sich gehen muß, so wird der Einfluß eines jeden der Componenten um so geringer sein, je größer die Masse des Lösungsmittels ist. Dies fand sich auch bestätigt bei Anwendung von *Benzol* als Lösungsmittel für die Verbindung von *Amylen* mit *Trichloressigsäure*, aus welchen letzteren eine fast gleiche Menge Ester (bei 18,5°) entstand, gleichgültig, ob circa 1 Mol. Amylen mit 2 Mol. Säure oder umgekehrt 1 Mol. Säure mit 2 Mol. Amylen zusammentrafen, falls nur eine solche Mischung bei Gegenwart von etwa 40 Mol. Benzol reagiren konnte. Die derart erhaltenen einzelnen Daten kamen der Guldberg-Waage'schen²⁾ Gesetzmäßigkeiten

¹⁾ JB. f. 1883, 83. — ²⁾ JB. f. 1879, 22 f.

er die Massenwirkung schon nahe. — Für den Gleichgewichtszustand ist übrigens die Wirkung der reagirenden Körper in viel geringerem Grade vorhanden; sobald derselbe eingetreten, so werden diese specifischen Wirkungen ausgeglichen und es zeigt dann die Verschiebung des Gleichgewichtszustandes mit der Aenderung der Mengenverhältnisse keinen scharfen Gegensatz zu der Reaction der Componenten. Zur Erläuterung hierfür siehe die nachstehende Tabelle, welche die Aenderung des Grenzwertes der Verbindung von Amylen mit Dichloressigsäure bei 90° mit der Aenderung in der Menge des Amylens zeigt. In derselben bedeuten: ξ die Menge des entstandenen Esters, ξ ber. die gleiche GröÙe nach der Guldberg-Waage'schen (l. c.) Formel berechnet, C'/C die Constante der Gleichung $C(Am - x)(S - x) = C'x$, berechnet aus dem entsprechenden Versuch (Am = Menge des Amylens in Mol., S = der Säure und x = der Anzahl der zersetzten Menge Ester in Mol.) und endlich z die Versuchsdauer in Stunden.

Am	Säure	ξ	ξ ber.	C'/C	z
100	108,7	51,3	48,4	0,56	2 bis 3
118,5	100	51,2	—	0,64	1 „ 5
139,6	100	60,6	60,5	—	3
193,2	100	63,1	66,2	0,76	22
196,7	100	62,7	66,7	—	■
219,3	100	65,5	69,8	0,81	22
267,4	100	68,8	75,9	—	6½

Hiernach wächst zwar die Menge des gebildeten Esters, welche dem Gleichgewichtszustande entspricht, allgemein etwas langsamer als es die Guldberg-Waage'sche Gesetzmäßigkeit fordert; indefs ist zu bedenken, daß die letztere nur dann ihre Gültigkeit behauptet, wenn die Entropie der wirkenden Stoffe sich mit der Concentration in gleicher Weise ändert, wie die Entropie der Gase mit ihrer Dichte. Dies kann aber im vorliegenden Falle offenbar nicht positiv, sondern nur mit einer gewissen Annähe-

rung gelten, zumal wenn, wie oben als Hypothese hingestellt, das Molekül der Säure geändert wird. Es wird daher mit zunehmender Masse eines jeden der reagirenden Bestandtheile der Grenzwert der Verbindung sich erhöhen, aber quantitativ ungleich.

A. Bonz¹⁾ studirte vom theoretischen Gesichtspunkte aus die Bildung von *Säureamiden* aus Ester und Ammoniak, resp. die Umkehrung der Reaction, d. h. die Bildung von *Estern* aus Säureamiden und Alkohol. Zu dem Ende wurden die Mischungen von Ester und Ammoniak resp. Amid und Alkohol längere Zeit auf eine constante Temperatur erhitzt und wurde durch Titration des gebundenen resp. frei gewordenen Ammoniaks der Umsatz der Componenten ermittelt. Zur Untersuchung kamen etwa 30 bis 40 g des Gemisches und um den Verlust an Ammoniak durch Abdunsten während der Wägung sowie der Füllung der Röhren zu constatiren, wurden stets vor, während und am Schlusse der Füllung der Röhren kleine gewogene Antheile in Proberöhrchen auf ihren Ammoniakgehalt titrirt, und zwar bei 0 bis 5° (im Eisschrank), bei welcher Temperatur eine Amidbildung resp. Umsetzung nicht stattfindet. Auch gelang es nicht, z. B. Essigsäure-Aethyläther mit Ammoniak zu gleichen Molekülen ohne Ammoniakverlust direct zu mischen; es mußten vielmehr auf ein solches Gemisch noch 2 Mol. Aethylalkohol hinzukommen. Zum Trocknen der Amide dienten Aetzkalk und Schwefelsäure, nachdem sie zuvor wiederholt destillirt waren; es gelang auf die Weise, das *Acetamid* nicht nur trocken, sondern auch völlig neutral, sowie nahezu geruchlos zu erhalten. Andere Amide: *Propion*-, *Butyr*- und *Isobutyramid* wurden, ehe sie über den Kalk resp. die Schwefelsäure kamen, aus möglichst wenig, völlig absolutem Alkohol umkrystallisirt und mit demselben abgewaschen, wodurch sie zunächst von Säure völlig befreit werden konnten. Die zu verwendenden Alkohole fractionirte Er, nach dem Entwässern über Kalk, sorgfältig mittelst der Linnemann'schen Siederöhre²⁾ und füllte die Mischungen sodann mit Hilfe

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 865 bis 900. — ²⁾ JB. f. 1871, 40.

eines Gummiballes in kleine Röhren von schwer schmelzbarem Glase, die vorher an beiden Enden zu Capillaren ausgezogen waren, welche letztere natürlich später abgeschmolzen wurden. Die Füllung mußte möglichst gleichmäßig geschehen, weil Vorversuche ergeben hatten, daß der Luftraum für den Verlauf der Reaction von großer Bedeutung sei. Es wird nämlich einerseits um so mehr Amid gebildet, je weniger die Gase Raum zur Ausdehnung haben, resp. andererseits um so mehr Ester¹⁾, je mehr ihnen Raum geboten wird. Es wurden daher die Röhren nicht nur gleichmäßig, sondern auch möglichst hoch ausgefüllt; das heißt übrigens nur bis zur Hälfte, da bei höherer Füllung die Röhren fast sämtlich bei der Operation explodirten. Später müssen dann dieselben möglichst rasch gekühlt werden, damit die Zusammensetzung ihres Inhaltes sich nicht wesentlich ändert, welches bei langsamer Abkühlung deshalb geschieht, weil die Temperatur auf die beiden Reactionen von sehr ungleichem Einfluß ist. Während nämlich die Einwirkung von Ammoniak auf die Ester schon bei gewöhnlicher Temperatur (allerdings sehr langsam) von statten geht, ist die umgekehrte Reaction (Amid gegen Alkohole) erst bei ca. 150° zu constatiren. Beide Reactionen verlaufen ferner bei höherer Temperatur zwar rascher, indess fällt die Grenze der *Amidbildung* mit steigender *Temperatur*, während diejenige der *Esterbildung* dem entsprechend steigt. Z. B. zeigte eine Mischung von Ester (1 Mol.), Ammoniak (1 Mol.) mit Alkohol (3 Mol.) nach achtstündiger Erhitzung auf 240° in einem rasch gekühlten Rohre 46,23 Proc. Amidgehalt, in einem innerhalb des Ofens gekühlten dagegen 51,1 Proc.; umgekehrt eine Mischung von Acetamid (1 Mol.) mit Alkohol (4 Mol.) nach gleich langer und hoher Erhitzung im rasch gekühlten Rohre einen Gehalt von 52,1 Proc., im langsam gekühlten einen solchen von 48,8 Proc. Ester. Diese Zahlen geben zugleich den Grenzzustand an. Zum Zwecke der raschen Kühlung wurde von Loth. Meyer ein *Röhrenofen* mit Thermoregulator construirt,

¹⁾ Vgl. Berthelot und Péan de St. Giles, in der JB. f. 1862, 386 f. angezogenen Abhandlung; ferner JB. f. 1863, 458 ff.

aus welchem das gekühlte Rohr in ein starkes Cylinderglas und Wasser kam und sogleich zertrümmert, sowie danach sein Inhalt mit $\frac{1}{10}$ Normal Salzsäure titirt wurde. Als bester Indicator für Ammoniak erwies sich in alkoholischer Lösung alkoholische Campecheholzinctur; für die alkoholisch wässerige jedoch Kaliumrosolsäure zur Verwendung. Da 100 Thle. Acetamid 28,813 Thl. Ammoniak (bei vollständiger Umsetzung) geben, so werden die Procente des letzteren aus a Thln. Acetamid (entsprechend b Thl. Ammoniak) $= 100 \cdot b/a = c$ Thle. durch folgenden Ausdruck erhalten: $100 \cdot c/28,813$; die derart gewonnene Zahl giebt natürlich nicht nur die Procente Ammoniak, sondern auch die des entstandenen Esters und des umgesetzten Acetamids an. Aus dem im Original tabellarisch verzeichneten Versuchswerthen geht zunächst hervor, daß (ganz abgesehen von Zimmertemperatur) auch bei 150° in Amid- resp. Esterbildung ein Grenzwert nicht erreicht wurde. Bei 210° fand sich als Grenzwert, a) unter Anwendung gleicher Gramm-Moleküle *Acetamid* und *Aethylalkohol* (die umgekehrte Reaction liefs sich wegen Schwerlöslichkeit des Ammoniaks in Ester nicht ausführen) 17,5 Proc. Ammoniak nach 48stündiger Erhitzung, welche Zahl bei weiterem Erhitzen wieder abnahm. Hieraus berechnet sich nach Guldberg und Waage das Verhältniß $p'/p : q'/q = p/p' \cdot q/q' = x^2 = (\text{Ammoniak, Acetamid}) \times (\text{Ester/Alkohol})$ zu $x^2 = 0,0049$. Verwendete Er fern b) auf 1 Gramm-Mol. Acetamid 2 Gramm-Mol. Aethylalkohol, betrug der Grenzwert 28,5 Proc. (nach 24 Stunden); somit war $x^2 = 0,0062$. Auch bei diesem Versuche konnte die umgekehrte Reaction nicht ausgeführt werden, weil nicht sämtliches nöthige Ammoniak in Lösung ging. Als c) 1 Gramm-Mol. Acetamid mit 3 Gramm-Mol. Aethylalkohol benutzt wurden, war der Grenzwert 38,9 Proc. und $x^2 = 0,0936$. d) 1 Gramm-Mol. Acetamid mit 4 Gramm-Mol. Aethylalkohol ergaben einen Grenzwert von 44,1 Proc. nach 24 Stunden ($x^2 = 0,0956$); ferner e) 1 Gramm-Mol. Acetamid mit 5 Gramm-Mol. Aethylalkohol den Grenzwert 47,6 Proc. nach 48 Stunden ($x^2 = 0,0954$) und endlich f) 1 Gramm-

¹⁾ JB. f. 1879, 22.

Mol. Acetamid mit 6 Gramm-Mol. Aethylalkohol den Grenzwert 50.9 Proc. nach 72 Stunden ($\kappa^2=0.0960$). Den Versuchen c, d, e, f gingen noch solche für die Amidbildung parallel, in welchen *Essigsäure-Aethyläther*, *Ammoniak* und Aethylalkohol in den resp. Verhältnissen 1 : 1 : 2 Mol. (für c), 1 : 1 : 3 Mol. (für d), 1 : 1 : 4 Mol. (für e) und endlich 1 : 1 : 5 Mol. (für f) Gramm-Mol. Substanz, der verzeichneten Reihenfolge gemäß, auf 210° erhitzt wurden. Es ergaben sich hierbei aber keine Grenzwerte, da bei länger dauernder Erhitzung stets größere Mengen Amid entstanden. Indefs betrug die Summe der beiden Umsetzungen (Ester- und Amidbildung) stets annähernd 100 Proc. (99.0 bis 99.8), was zu der Vermuthung Veranlassung gab, daß (weil die Procente des Umsatzes an dem auftretenden resp. verschwindenden Ammoniak gemessen wurden) die bei der Amidbildung verschwindende Menge Ammoniak nicht auf Kosten der Reaction vor sich gehe, sondern vielmehr durch den Mangel an Widerstandsfähigkeit des benutzten Glases (der Röhren) bedingt werde. In der That ergab ein Versuch, daß die verwendete Sorte *Kaliglas* etwas Ammoniak zu binden vermochte, jedoch nicht in zur Aufklärung der Resultate genügender Menge; wogegen es sich herausstellte, daß die Bildung von *essigsurem Aethylamin* (aus dem Ester durch Ammoniak) die hauptsächlichste Ursache des Ammoniakverlustes war, welches an der Isonitrilbildung leicht zu erkennen war, die beide Reactionproducte (mittels Chloroform) ergaben. Nichtsdestoweniger mußte die Methode, aus Mangel einer besseren, beibehalten werden, nur wurde bei den folgenden Versuchen nach Menschutkin¹⁾ das Ammoniak + dem Amin bestimmt, welcher unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator in alkoholischer Lösung mit Kalilauge titirt, ein Verfahren, welches deshalb erlaubt ist, weil das in alkoholischer Lösung frei gewordene Ammoniak indifferent gegen den Indicator ist, auf welchen erst später der Ueberschuß des Kali's reagirt. In Folge dessen wurden die Versuchsröhren nach der Reaction unter Alkohol zertrümmert, sodann wurde etwas Phenolphthalein

¹⁾ JB. f. 1883, 24 (Titrirung von Anilin).

hinzugegeben und endlich alkoholische $\frac{1}{10}$ -Kalilauge bis zur Violettfärbung. Die Zahlen für Aethylester (aus Acetamid und Alkohol bei 210°) blieben hierbei übrigens fast die gleichen, ob nun die Titration nach der gewöhnlichen oder nach der Menschutkin'schen Methode geschah, während allerdings diejenigen für die Bildung von *Methylester* aus *Acetamid* und *Methylalkohol* folgende Unterschiede zeigten:

Esterbildung bei 210° .

Verhältniß der Componenten	Grenzwerte und κ^2 durch Titrirung mit Salzsäure	Grenzwerte und κ^2 nach Menschutkin's Methode
1 Gramm-Mol. Acetamid + 5 Gramm-Mol. Methylalkohol	Grenzwert: 41,7 Proc. nach 8ständiger Erhitzung; $\kappa^2 = 0,0650$	Grenzwert: 42,0 Proc. nach 8ständiger Erhitzung; $\kappa^2 = 0,0708$
1 Gramm-Mol. Acetamid + 10 Gramm-Mol. Methylalkohol	Grenzwert: 52 Proc. nach 14ständiger Erhitzung; $\kappa^2 = 0,0594$	Grenzwert: 54,6 Proc. nach 12ständiger Erhitzung; $\kappa^2 = 0,0692$

Es zeigen also die Resultate nach Menschutkin's Methode deutlich die Bildung von *essigsurem Methylamin* während der Reaction; gegenüber den obigen Resultaten mit Aethylalkohol ist ferner die größere Geschwindigkeit zu vermerken, mit welcher dieser Proceß vor sich geht, sodann auch, daß nicht nur Methylaminacetat, sondern die freie Base auftritt, welche nach 150-stündigem Erhitzen in der Reaktionsmasse sich als Oel abscheidet. Bei der Einwirkung von *Alkoholen* auf *Amide* scheinen mithin folgende zu verallgemeinernde Reactionen nach einander zu verlaufen: 1) $\text{CH}_3\text{-CONH}_2 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NH}_3$; 2) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$; 3) $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{CH}_3\text{CONHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; 4) $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{COONH}_4$; 5) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{COOCH}_3 = \text{CH}_3\text{-CONHCH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$. Auffallend war indeß, daß überhaupt die Summe des entstehenden Esters und Ammoniaks

mit andauerndem Erhitzen zurückging, statt constant zu bleiben, zur Sicherung des Gleichgewichtszustandes, und um so mehr, als es sich herausstellte, daß das mit auftretende Aminsalz (bestimmten Versuchen zufolge) hieran die Schuld nicht trug. Es zeigte sich nämlich, daß, wenn mit Aethylalkohol und Acetamid eine Mischung bereitet wurde, welche nach dem Erhitzen enthielt: 53 Gramm-Mol. Acetamid, 453 Gramm-Mol. Alkohol, 47 Gramm-Mol. Ammoniak und 47 Gramm-Mol. Ester, und andererseits eine solche aus diesen letzteren Bestandtheilen, in welcher aber nunmehr Ammoniak + Ester durch eine äquivalente Menge Aethylaminacetat ersetzt worden war, daß in dieser neuen Mischung nach dem Erhitzen auf 210° einerseits der Grenzwert (55,8 Proc.) und die daraus sich ergebende Constante $x^2 (= 0,0881)$ ohne Rücksicht auf das vorhandene *Aethylaminacetat* berechnet werden konnte; daß andererseits aber auch das letztere beim Erhitzen rasch und vollständig in Wasser und *Aethylacetamid* zerfiel, mithin später bei der Titrirung (weil Aethylacetamid durch verdünnte Kalilauge nicht sofort verseift wird) die analytischen Daten nicht beeinflusst. — Weitere Versuche mit *Acetamid* (1 Mol.) und *Aethylalkohol* (8 resp. 10 Mol.) ergaben für 210° den Grenzwert resp. zu 55,4 Proc. nach 120 Stunden ($x^2 = 0,0924$) resp. zu 59,7 Proc., ebenfalls nach 120 Stunden ($x^2 = 0,0938$). Beim Erhitzen von Acetamid mit Aethylalkohol im Verhältniß von 1:12 resp. 14 Mol. wurde der höchste Grenzwert nicht mit Bestimmtheit erreicht. Doch konnte er für die Dauer von 168 Stunden in beiden Fällen zu 61,4 Proc. ($x^2 = 0,0857$) resp. 65,9 Proc. ($x^2 = 0,0939$) angenommen werden. — Fortgesetzte Versuche ferner, welche die Esterbildung aus Acetamid und Aethylalkohol bei Gegenwart von freiem Ammoniak, sowie solche, welche die gleiche Reaction bei Gegenwart des zu bildenden Esters (Essigsäure-Aethyläther) betrafen, ergaben allgemein, daß durch Zusatz von Ammoniak (1 Mol.) zu den molekularen Mischungen von Amid (1 Mol.) und Alkohol (4 resp. 8 Mol.) die Constanten um etwa $\frac{1}{10}$ niedriger als sonst gefunden wurden. Umgekehrt werden aber die Constanten durch Zusatz von Ester (2 Mol. zu obiger Mischung) ganz erheblich und zwar beinahe

um die Hälfte gröfser, als ohne denselben. Diese Gesetzmässigkeit hat so lange Gültigkeit, als Ammoniak und Ester in äquivalenten Mengen, das heifst in dem Verhältnifs vorhanden sind, in welchem sie sich bei der Einwirkung von Acetamid auf Alkohol bilden. Ein Ueberschufs an Ammoniak dagegen verstärkt die Amidbildung mehr und ein solcher an Ester vermindert die Esterbildung weniger, als die Gesetzmässigkeit verlangt. — Durch weitere Erhöhung der Temperatur werden ferner die Constanten gesteigert. So ergab sich für die *Esterbildung* bei 250° unter Anwendung von 1 Gramm-Mol. Acetamid auf 8 Gramm-Mol. Aethylalkohol der Grenzwert zu 66,6 Proc. und $x^2 = 0,1810$, sowie von 1 Gramm-Mol. Acetamid mit 12 Gramm-Mol. Aethylalkohol der Grenzwert zu 73,6 Proc. und $x^2 = 0,1820$. — Die Versuche sodann der Esterbildung bei 210° von 1) *Acetamid* (1 Mol.) mit a) *Propylalkohol* (5 resp. 10 Mol.), b) *Isobutylalkohol* (5 resp. 10 Mol.); 2) *Propionamid* (1 Mol.) mit a) *Propylalkohol* (5 resp. 10 Mol.) und b) *Aethylalkohol* (5 resp. 10 Mol.) ergaben: ad 1a) die Grenzwerte 52,3 Proc., resp. 65,2 Proc. mit $x^2 = 0,1282$ resp. 0,1294 für 48- resp. 96-stündige Erhitzung, ad 1b) die Grenzwerte 56,3 Proc. resp. 66,5 Proc. mit $x^2 = 0,1633$ resp. 0,1413 für 144- resp. 168-stündige Erhitzung, ad 2a) die Grenzwerte 56,2 Proc. resp. 67,6 Proc. mit $x^2 = 0,1624$ resp. 0,1517 für 96-stündige Erhitzung, endlich ad 2b) die Grenzwerte 52,5 Proc. resp. 65 Proc. mit $x^2 = 0,1296$ resp. 0,1289 für 72- resp. 96-stündige Erhitzung. — Die mit *Butyramid* und *Aethylalkohol* angestellten Versuche brachten zunächst das Resultat, dafs ein geringer Zusatz von *Buttersäure* erheblich beschleunigend auf die Esterbildung wirkt, weshalb auf die Reinigung (durch Destillation) des Amids besondere Rücksicht genommen werden muste. Die Resultate, hervorgegangen aus der Anwendung von reinem Amid bei der Temperatur von 210°, sind die folgenden: 1) Für 1 Gramm-Mol. Butyramid mit 5 Gramm-Mol. Aethylalkohol: Grenzwert 54,5 Proc. und $x^2 = 0,1473$ nach 96 Stunden; 2) für 1 Gramm-Mol. Amid mit 10 Gramm-Mol. Alkohol: Grenzwert 66 Proc. und $x^2 = 0,1371$ nach 212 Stunden. — Ferner mit *Isobutyramid* (1 Mol.) und 1a) 3 Mol., 1b) 5 Mol., 1c) 10 Mol.

Aethylalkohol; sowie 2a) 3 Mol., 2b) 5 Mol., 2c) 10 Mol. *Isobutylalkohol*, sämmtlich bei der Temperatur von 210° , resultirte: Grenzwerte mit x^2 : 44,2 Proc. (0,1367), nach 72 Stunden (1a), 56 Proc. (0,1603) nach 120 Stunden (1b), 66,5 Proc. (0,1413) nach etwa 168 Stunden (1c); 51,8 Proc. (0,2245) nach 120 Stunden (2a), 62,6 Proc. (0,2394) nach 168 Stunden (2b); für 2c) wurde der Grenzwert nicht erreicht. — Mit *Isopropylalkohol* (5 resp. 10 Mol.) und 1) *Acetamid* sowie 2) *Propionamid* ergaben die ebenfalls bei 210° angestellten Versuche: zu 1) Grenzwerte 38,9 Proc. resp. 52 Proc. und $x^2 = 0,0535$ resp. 0,0594 für 24 resp. 120 Stunden, zu 2) Grenzwerte 45 Proc. resp. 58,3 Proc. und $x^2 = 0,0809$ resp. 0,0866 für 72 resp. 96 Stunden. — Beim Erhitzen von *tertiärem Butylalkohol* mit *Acetamid* auf 210° schied sich ein Gas, wahrscheinlich *Isobutylen*, aus, dessen Menge mit der Dauer des Erhitzens fortwährend zunahm; später, nach etwa 120 Stunden, setzte sich eine schwere farblose Flüssigkeit, vermuthlich *Ammonacetat*, nieder. Auch *Aminsalz* schien sich zu bilden. Die Grenzwerte resp. x^2 waren: mit 1 Gramm-Mol. Amid und 3 Gramm-Mol. Alkohol 3,6 Proc. (0,00045) für 48 Stunden, mit 1 Gramm-Mol. Amid und 5 Gramm-Mol. Alkohol 4,2 Proc. (0,00037) für 72 Stunden, mit 1 Gramm-Mol. Amid und 10 Gramm-Mol. Alkohol 6,9 Proc. (0,00051) für 220 Stunden. — Als allgemeines Resultat aus obigen Versuchen ist endlich zu verzeichnen, daß sowohl *isomere* als im eigentlichen Sinne *metamere Ester* (*Essigsäure-Propyläther* mit *Propionsäure-Aethyläther* resp. *Isobuttersäure- und Buttersäure-Aethyläther*) gleiche oder nahezu gleiche Grenzwerte besitzen; daß ferner ein *wachsendes* x^2 eine Zunahme der *Esterbildung*, ein *abnehmendes* x^2 dagegen eine Zunahme der *Amidbildung* anzeigt; daß die letztere (aus Ester und *Ammoniak*) eine unvollständige ist, erklärbar durch die Umkehrbarkeit der Reaction; daß die Grenzwerte des *Gleichgewichtszustandes* beider Reactionen bedingt sind durch das Molekulargewicht, die Temperatur und die Massenverhältnisse, welche dabei zur Wirkung kommen; sowie endlich, daß die Grenzwerte der Esterbildung mit Zunahme des *Molekulargewichtes*, sowohl von Amid als auch Alkohol, steigen. Als praktische Nutzanwendung

aus diesen Versuchen ergiebt sich auch die Vorschrift, daß die Amidbildung aus Ester und Ammoniak bei möglichst niedriger Temperatur zu erzielen sei.

Nach G. D. Liveing¹⁾ ist zwischen zwei sich berührenden Körpern eine Neigung zur Bildung einer chemischen Verbindung vorhanden, wenn bei dieser Bildung eine Verminderung der *Oberflächenspannung* herbeigeführt wird. Bringt man z. B. eine wässerige Lösung irgend einer Substanz *A* in Contact mit einem festen Körper *S* und wird die Oberflächenspannung zwischen den ersteren und dem letzteren vermindert durch Zunahme von *A*, so wird ein Ueberschuss dieser Substanz *A* in die Oberflächenschicht des festen Körpers gezogen. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung zeigte Er an einem Versuche, wonach eine wässerige Lösung von *Essigsäure* bei der Filtration durch *Quarz* zuerst ein fast säurefreies Filtrat liefert. Analog erklärt Er die oxidirende Wirkung von *Wasserstoffsuperoxyd* auf die Metalle, indem Er sich vorstellt, daß dieses eine Lösung (d. h. Molekülverbindung) von Sauerstoff in (mit) Wasser sei²⁾, wonach also stets nur ein Ueberschuss an Sauerstoff bei verminderter Oberflächenspannung des Systems an das Metall abgegeben wird.

A. Berliner³⁾ befaßte sich mit eingehenden Untersuchungen über die sogenannte *Katalyse*, welche *Metalle* gegen *Knallgas* zeigen. Die von Faraday (l. c.) angegebenen Versuche konnten vollauf bestätigt werden, indeß zeigte es sich, daß selbst gleichmäßig gereinigtes (durch verdünnte Schwefelsäure und Wasser) *Platin* als Blech keineswegs gleich stark auf das Gas einwirkt, derart, daß einige dieser verschiedenen Bleche dasselbe augenblicklich entzündeten; andere wirkten langsam, aber gleichmäßig, so daß in gleichen Zeiten gleiche Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff zur Verbindung kamen; wieder andere brauchten zum Beginn der Wirkung einige Minuten und endlich waren

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 171. — ²⁾ Vgl. Traube, Constitution d. Wasserstoffsuperoxyds; JB. f. 1885, 366. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 35, 791 u. 810. — ⁴⁾ Dulong und Thénard, Ann. phys. 76, 81 (1824); Faraday, Pogg. Ann. 33, 149 (1834); Henry, Phil. Mag. [3] 6, 354 (1835); Turner, Ann. Chem. Pharm. 2, 210 (1824); Loew, JB. f. 1875, 16.

unge überhaupt zur Katalyse unfähig. Es wurde daher das Metall ohne weitere chemische Reinigung, eventuell nur mit Fließpapier und Alkohol abgerieben, entweder als Blech oder als Pulver in ein Glasrohr gebracht und einem constanten Strome aus elektrolytischem Knallgas ausgesetzt. Die Differenz zwischen dem Volum des in einer bestimmten Zeit eintretenden sowie des danach austretenden Gases ergab einen Maßstab für die katalytische Wirkung des Metalles. Das Rohr mit seiner Fällung befand sich in einem Luftbade, dessen Temperatur durch einen Thermostaten zu reguliren war. Das austretende Gas mußte dann eine Kühlschlange durchlaufen, um dasselbe auf die ursprüngliche Temperatur zu bringen; beides, ein- und austretendes Gas, wurde durch einen Blasenähler gemessen, während die Temperatur von 20 zu 20° constant erhalten, sowie bei jedem Versuch bis zu 350° gesteigert resp. stufenweise abgekühlt wurde. Durch Auffangen von 200 bis 500 Blasen in einem graduirten Rohre konnte Er das Volum, welches stets dasselbe war, genau bestimmen. Aus den im Original mitgetheilten Tabellen, welche hier nicht reproducirt werden können, geht hervor, daß die katalytische Wirkung abhängig ist von der Temperatur, daß sie bei verschiedenen Substanzen bei bestimmten Temperaturen beginnt und mit Steigerung derselben zunimmt. Die Anfangstemperatur der Wirkung für *Platinschwamm* unterhalb der Zimmertemperatur, für *Platin* in Blechform sowie für *platinirtes (?)* Platinblech bei 180 bis 190°, für *Palladiumblech* bei circa 175°, für fein zertheiltes *Silber* bei 265°, für *Eisen* (*ferrum granatum*) bei circa 270°, für *Kohle* bei circa 275° und endlich für *Kupfer* bei circa 280°. *Zink* und *Aluminium* zeigten keine katalytische Wirkung, selbst nicht bei 350° (Zn) resp. 440° (Al), ebenso wenig wie *Glaspulver*. Mehrere Versuche zeigten im Uebrigen, daß die Wirkung eine um so größere ist, in je feiner zertheiltem Zustande die Stoffe sich befinden. Indefs darf daraus nicht geschlossen werden, daß es lediglich die Oberfläche ist, welche die Katalyse bestimmt, vielmehr zeigte z. B. ein ca. 1,5 mm dicker *Platindraht* letztere nur in minimaler Weise, während ein *Platinblech* von gleicher Oberfläche, aber der Dicke von nur

$\frac{1}{48}$ mm sehr starke Wirkung besaß. Es scheint also vielmehr auf das Verhältniß von der Oberfläche zum Volumen anzukommen, resp. auf die *Masse* des Metalles, da, je geringer diese ist, um so weniger Wärme (die ja die Katalyse begünstigt) abgeleitet wird. Ein dünnes Blech kann demzufolge stärker katalytisch wirken als ein dicker Draht von gleicher Oberfläche. — Da ferner obige Versuche es wahrscheinlich machten, daß die katalytische Wirkung der Metalle gegen Gase in Beziehung stehe zu ihrer Fähigkeit, dieselben zu occludiren (Platin und Palladium occludiren große, Zink und Aluminium keine merklichen Mengen von Wasserstoff), so dehnte Er Seine Untersuchungen auch auf die *Occlusion von Wasserstoff* sowie anderer Gase durch *Metalle* aus und zwar zunächst durch *Palladium*. Letzteres wurde demzufolge als Blech, mit einem abgemessenen Volum Wasserstoff (im luftleeren Raume) zusammengebracht und mit Hülfe eines im Original beschriebenen *Apparates* bei constantem Druck, sowie constanten Temperatur auf seine Absorptionsfähigkeit durch Messung der Volumabnahme des Gases geprüft. Vor jeder neuen Beladung entfernte Er das occludirte Gas durch Ausglühen im Vacuum mittelst des galvanischen Stromes unter Messung seines Volums, so daß derart mittelst der Volumdifferenzen zugleich bestimmt werden konnte, wie viel Gas im Volum bei Zimmertemperatur wieder frei geworden. Es zeigte sich nun zunächst, daß nur das von jeder verunreinigenden Oberflächenschicht befreite Metall (mittelst verdünnter Schwefelsäure, unter Anwendung als positive Elektrode oder durch Ausglühen im Gebläse eine größere Menge Gas zu occludiren vermag, und zwar das 800- bis 860fache seines Volums an *Wasserstoff*¹⁾, das 90- bis 125fache an *Sauerstoff*, an anderen Gasen (*Kohlenoxyd*, *Luft* circa das 110fache; wobei die Vorsicht zu gebrauchen ist, daß es sogleich nach der Reinigung in den Apparat kommt. Was im Uebrigen diesen betrifft, so ist zu bemerken, daß das eingelegte Blech nicht mit Fettdämpfen in Berührung kommen darf, die mittelst des in denselben einzuleitenden Stromes durch

¹⁾ Bekanntlich unter Bildung von Palladiumwasserstoff (P').

gefehlte Hühne entstehen können; es ist daher das Metall in einer bestimmten Entfernung von letzteren anzubringen und sind in dem Glasrohr, in welchem dasselbe liegt, die Leitungsdrähte einzuschmelzen. Das Ausglühen des Metalles mittelst des galvanischen Stromes muß in Hellgelb- bis Weissglühhitze vollzogen werden und dauert dasselbe mehrere (ca. 8 bis 10) Stunden. — *Platin* kann an *Wasserstoff* über das 200fache (204 bis 271 Vol.) seines Volums occludiren; von den sonst noch in den Kreis der Untersuchung gezogenen Gasen (*Kohlenoxyd*, *Sauerstoff*, *Luft*) occludirt es das 80- bis 100fache Volum. — Im Vergleich zu *Platin* wirkt also *Palladium* stärker occludirend und wurde dies auch noch besonders für *Knallgas* dargethan; von zwei Blechen gleicher Dicke (ca. $\frac{1}{40}$ mm) und fast gleicher Oberfläche waren durch das *Palladium* in 30 Minuten 19 ccm *Knallgas*, durch *Platin* in der gleichen Zeit nur 4 ccm zu Wasser verbunden. — Für die *katalysirende* Kraft der genannten Metalle zog Er aus obigen Versuchen den Schluss, daß es ihre Occlusionsfähigkeit, resp. die Wirkung des von ihnen occludirten Wasserstoffs sei, welcher die Katalyse erwirke, indem letzterer dann als „auscirender“ Wasserstoff seine hohe Verwandtschaftskraft äußert. Daß bei höherer Temperatur diese „katalytischen“ Vorgänge sich leichter als bei niederer vollziehen, wie oben erwiesen, dürfte dieser Erklärung nicht im Wege stehen, da nach *Graham*¹⁾ von den Metallen die größten Gasmengen dann occludirt werden, wenn man dieselben zunächst stark erwärmt und alsdann in der Gasatmosphäre erkalten läßt.

*W. Ostwald*²⁾ beschäftigte sich im Verlaufe seiner³⁾ fortgesetzten Studien zur *chemischen Dynamik* mit *Oxydations-* und *Reductions Vorgängen*. Allgemein fand Er, daß alle Vorgänge dieser Art durch die Gegenwart freier *Säuren*, und zwar proportional deren *Affinitätscoefficienten*⁴⁾ beschleunigt werden. Und zwar gilt dies nicht nur für den Fall, daß bei dem Vorgange

¹⁾ JB. f. 1863, 137. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 127 bis 147. — ³⁾ JB. f. 1882, 520; f. 1883, 15, 18; f. 1884, 20; f. 1885, 11; f. 1887, 40. — ⁴⁾ JB. f. 1883, 18.

ein basischer Körper entsteht (Reduction von Säure zu Oxyd), sondern auch Vorgänge von Säuren mit indifferenten Stoffen (Jodwasserstoff gegen Wasserstoffhyperoxyd), wie solche zwischen Säuren allein (Jodwasserstoff gegen Bromsäure), überhaupt Vorgänge, bei denen von einer „prädisponirenden“ Verwandtschaft¹⁾ oder einer ähnlichen „vorgreifenden“ Thätigkeit des Agens nicht gesprochen werden kann, werden in analoger Weise davon betroffen. Diesbezüglich studirte Er zunächst die Reaction von *Bromsäure* gegen *Jodwasserstoff*, $\text{H Br O}_3 + 6 \text{ H J} = \text{H Br} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ J}$, und zwar ohne resp. mit Zusatz von Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, unterphosphorige Säure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Unterschwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. Die Reaction wurde in sehr verdünnter ($\frac{1}{100}$ -normaler) Lösung vorgenommen, und zwar operirte Er allgemein derart, daß Er zu jedem Versuche 87 ccm Wasser, welche in einer Flasche mit Glasstopfen auf 25° vorgewärmt waren, 1 ccm von Bromsäurelösung, welche 1 Gramm-Mol. in 6 Litern enthielt, danach 1 ccm Jodwasserstofflösung (enthaltend 1 Gramm-Mol. in 1 Liter) hinzubachte und endlich 1 ccm der auf ihre Wirkung zu prüfenden Säure. Aus dem Gesamtvolum (90 ccm) wurden nach passenden Zeiten je 100 ccm herauspipettirt und mit $\frac{1}{100}$ -normalem Thiosulfat titirt. Zur Prüfung der (im Original durch eine Reihe von Tabellen angegebenen) Versuchsergebnisse wurde das Differential resp. das Integral der den Vorgang darstellenden Gleichung $\frac{dx}{dt} = C(a-x)^2$ resp. $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = Ct$ geprüft, in welcher C (Geschwindigkeitscoefficient) eine Constante vorstellt. Es erwies sich nun C als nicht constant, vielmehr ergab es sich, daß der Geschwindigkeitscoefficient während der Reaction stark abnahm. Da nun bei Aufstellung obiger Formel von Nebenreactionen abgesehen war, so zeigte mithin die Nichterfüllung dieser Bedingungen, daß in der That Nebenwirkungen bei dem in Rede stehenden Proceß vorkommen mußten. Die Richtigkeit dieser

¹⁾ Vgl. JB. f. 1883, 18 ff.

Voraussetzung wurde dem entsprechend auch constatirt, und zwar durch die Wechselwirkung zwischen dem ausgeschiedenen Jod und dem Jodwasserstoff der Reaktionsmassen, wie besonders hierzu angestellte Versuche lehrten, in welchen Jod von vornherein den Stoffen hinzugefügt wurde. Ein Zusatz von Jod verzögert die Reaction; sie wächst mit steigender Menge desselben, ohne jedoch damit proportional zu sein. Da im Uebrigen die Störung durch das ausgeschiedene Jod in allen Fällen die gleiche ist, so werden die Zeiten, die zur Erreichung irgend eines bestimmten Zersetzungsstadiums erforderlich sind, in einem constanten Verhältniß zu einander stehen, und zwar solchem, welche den reciproken Werthen der entsprechenden relativen Geschwindigkeiten gleich sind. Es müßte demzufolge folgende Gleichung den wirklichen Reactionsverlauf darstellen: $dx/dt = f(x)$ resp. $Ct = \varphi(x)$. Hat x den gleichen Werth in einer Reihe vergleichbarer Versuche, so muß auch $\varphi(x)$ eine Constante vorstellen; mithin $C_1 t_1 = C_2 t_2 = C_3 t_3$ u. s. w. oder $C_1 : C_2 : C_3 \dots = 1/t_1 : 1/t_2 : 1/t_3$ u. s. w. sein. Nach dieser Voraussetzung müßten nun für verschiedene Werthe von x die zugehörigen, berechneten Quotienten $1/t$ sich proportional erweisen. Es ergab sich nun zwar anfangs der (unten tabellarisch verzeichneten) Rechnung zufolge, daß sich die genannten Säuren hiernach in Gruppen ordneten, indeß fand Er den Grund hierfür in der That, daß gegen Ende der Reaction (wo aus den Flaschen der größere Theil der Flüssigkeit durch die Probeentnahme bereits entfernt ist) der Luftraum der Flaschen durch Joddampf verdrängt wird, weshalb Jod sich den gemessenen Jodmengen entzieht. Der so entstehende Fehler ist besonders groß bei langsam verlaufenden Einwirkungen, bei beschleunigter Reaction wird er, da die Diffusionskraft des Jods gering ist, sehr wenig sichtbar. — Die Daten der Rechnung für x (Mittelwerthe an verbrauchtem $1/100$ -normalem Thiosulfat) = 500, für $1/t \cdot 1000$ sind in folgender Tabelle verzeichnet; als „Beschleunigung“ sind die Unterschiede der Werthe $1/t \cdot 1000$ gegen den ersten und endlich ist die hieraus berechnete Beschleunigung für $HCl = 100$ eingetragen:

Beschleuniger	Reactions- zeit t für $x = 100$	$1/t \cdot 1000$	Beschleunigung	
			1) relativ	2) HCl = 100
(Kein Zusatz)	164	6,10	—	—
Propionsäure	169	6,29	0,19	0,9
Essigsäure	157	6,37	0,27	1,3
Ameisensäure	151	6,62	0,52	2,5
Milchsäure	145	7,90	1,80	8,5
Arsensäure	79,1	12,64	6,64	30,8
Phosphorsäure	72,5	13,80	7,70	36,3
Unterphosphorige Säure . .	60,8	16,45	10,85	48,8
Schwefelsäure	48,0	20,83	14,73	69,4
Salzsäure	36,6	27,32	21,22	100
Salpetersäure	37,1	26,96	20,86	98,3
Chlorsäure	36,6	27,32	21,22	100
Ueberschlorsäure	38,2	26,18	20,08	94,4
Unterschwefelsäure	40,0	25,00	18,90	99,0
Bromwasserstoffsäure . . .	33,8	29,59	23,49	111

Im Allgemeinen lehnen sich die erhaltenen Werthe für die Geschwindigkeitscoefficienten an diejenigen der früher ¹⁾ bestimmten Affinitätscoefficienten an, obwohl sich einige Abweichungen zeigen, z. B. bei Ameisensäure gegenüber Milchsäure, welche letztere ihrem wahren Verhalten entgegen stärker erscheint. Dies erklärt sich indeß durch die Thatsache, daß Ameisensäure ein Reductionsmittel für Bromsäure ist und ähnlich dürften andere Abweichungen zu erklären sein. — Auch die *elektrischen Leitfähigkeiten* sind für die genannten Säuren den Geschwindigkeitscoefficienten analog, folgender Tabelle gemäß, in welcher die Zahlen für die (molekulare?) Verdünnung zu 32 Litern berechnet sind, reducirt auf HCl = 100.

Säuren	HCl,	HBr,	HNO ₃ ,	HClO ₃ ,	HClO ₄ ,	H ₂ S ₂ O ₆ ,	H ₂ SO ₄ ,
Beschleunigung .	100	1111	98	100	94	89!	69,4
Leitfähigkeit . .	100	101	99	98	101	98	74

¹⁾ JB. f. 1889, 18 und 22.

Säuren	H ₃ PO ₃	H ₃ PO ₄	H ₃ AsO ₄	C ₃ H ₆ O ₃	CH ₂ O ₃	C ₂ H ₄ O ₃	C ₃ H ₆ O ₃
Beschleunigung .	48,8!	36,3	30,8	8,5	2,5!	1,3	0,9
Leitfähigkeit . .	72	40	—	7,4	7,7	2,4	2,0

Man erkennt auch hier eine durchaus gute Uebereinstimmung mit Ausnahme der durch ein Ausrufungszeichen (!) gekennzeichneten Zahlen, bei welchen betreffenden Säuren Nebenreaktionen stattfinden. — Aehnliche Daten für die Geschwindigkeitscoefficienten erhält man bei Realisirung der Gleichung zwischen *Chromsäure* und *Jodwasserstoff*: $2 \text{CrO}_3 + 6 \text{HJ} = 2 \text{Cr(OH)}_3 + 3 \text{J}_2$. Hierfür wurden in 90 ccm Wasser die durch die Formel $\text{HJ} + \frac{1}{3} \text{CrO}_3$ ausgedrückten Mengen (in Milligramm-Molekeln) gelöst und sodann die frei werdenden Jodmengen gemessen. In folgender Tabelle ist die Reaktionsdauer (t) für $x = 450$ angegeben; die Temperatur des Versuches betrug 25°.

Beschleuniger	Reactions- zeit t für $x = 450$	$1/t \cdot 1000$	Beschleunigung	
			1) relativ	2) HCl = 100
(Kein Zusatz)	1550	0,645	—	—
Essigsäure	1500	0,667	0,22	8
Schwefelsäure	461	2,217	1,572	61
Ueberchlorsäure	327	3,058	2,413	94
Chlorsäure	324	3,087	2,442	95
Bromwasserstoff	309	3,236	2,591	101
Salpetersäure	324	3,087	2,442	95
Salzsäure	312	3,205	2,560	100

Die Oxydation wird also auch in diesem Proceß durch freie Säuren proportional deren Affinitätscoefficienten beschleunigt. — Die freie *Chromsäure* wirkt übrigens auf den oben erörterten Proceß zwischen *Bromsäure* und *Jodwasserstoff* derart beschleunigend ein, daß 0,01 Aeq. CrO_3 die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber derjenigen ohne Zusatz reichlich verdoppelt; in diesem Falle enthält dann jedes Cubikcentimeter der Flüssigkeit nicht mehr als 0,000 005 g *Chromsäure*. Im Uebrigen zeigte es sich, daß die letztere während der Reaction durchaus nicht ver-

ändert wurde, mithin die Wirkung der Chromsäure als eine reine „Contactwirkung“ aufgefasst werden muss. Für $x = 500$, zu welchem der zugehörige Werth $1/t \cdot 1000 = 6,10$ nach Obigem war, betrug die relative Beschleunigung bei $1/2 \text{ CrO}_3 = 794$, bei $1/20 \text{ CrO}_3 = 77,2$ und bei $1/200 \text{ CrO}_3 = 7,32$, also merklich proportional der zugesetzten Chromsäuremenge. Dafs die Chromsäure im Uebrigen nicht durch abwechselnde Oxydation und Reduction ihre Wirkung ausübte, bewies ausser Anderem auch ein umgekehrter Versuch mit *Chromsulfat*, welcher so gut wie keinen Einflufs auf die Reaction besafs. — Ferner wurden *Eisensalze* auf die Beeinflussung des in Rede stehenden Processes untersucht und zwar wie bei den ersteren Versuchen hierfür je 87 cem Wasser mit 1 cem $1/6$ -normaler Bromsäure, 1 cem normalen Jodwasserstoffs und 1 cem der betreffenden Salzlösungen zusammengebracht. Die letzteren waren äquivalent-normal, enthielten also resp. $1/2 \text{ FeCl}_3$, $1/6 \text{ Fe}_2\text{Cl}_6$ u. s. w. im Liter. Aus den im Original tabellarisch zusammengestellten Daten mit Eisenvitriol, Eisenchlorür, Eisenbromür und -jodür, die hier nicht mitgetheilt werden können, ergab es sich zunächst, dafs die Eisensalze sämmtlich beschleunigend, aber quantitativ verschieden wirken. Am stärksten wirkt das Chlorür, dann folgt das Sulfat, sodann das Bromür und endlich das Jodür; wobei indess zu bemerken ist, dafs das letztere in seiner Wirkung gemessen werden muss an der Reaction von Bromsäure mit Jodwasserstoff bei Gegenwart eines indifferenten Jodürs (Jodkalium). Es zeigte sich dann, dafs die Beschleunigung durch Eisenchlorür das $13\frac{1}{2}$ -fache, diejenige durch Eisensulfat das 12-fache des gewöhnlichen Reactionsganges beträgt; dabei erscheint es interessant, dafs diese Zahlen nicht nur in umgekehrter Reihenfolge der Molekulargewichte gehen, sondern ziemlich angenähert diesen umgekehrt proportional sind. Es sind nämlich die Producte aus Molekulargewicht und den resp. Beschleunigungen: für *Eisenchlorür* $127 \times 13,5 = 1715$; *schwefelsaures Eisenvitriol* $152 \times 12,0 = 1820$; *Eisenbromür* $216 \times 9,3 = 2009$; *Eisenjodür* $310 \times 6,45 = 2000$. — Ferrisalze wirken in ähnlicher Weise wie Ferrosalze, doch wird der Vorgang in diesem Falle complicirter, weil erstere den Jodwasser-

stoff zunächst oxydiren und das entstandene Ferrosalz nunmehr als Beschleuniger auftritt. Als allgemeines Resultat ergab sich, daß *Eisenchlorid* nur wenig mehr als Eisenchlorür beschleunigt, während *Eisenbromid* beide in der Wirkung übertrifft, anscheinend deshalb, weil letzteres ein kräftigeres Oxydationsmittel ist als das Chlorid. — Endlich wurden auf ihre Wirkung gegen *Bromsäure + Jodwasserstoff* noch folgende *Salze* (*Chloride*) untersucht: Chlorkalium, -natrium, -ammonium, -magnesium, -strontium und -zink, Nickel-, Kobalt- und Manganchlorür, Kupfer- und Cadmiumchlorid; sowie die *Bromide*: Zinkbromid, Manganbromür, Kupfer- und Cadmiumbromid. Von diesen Salzen wirkten die ersteren, selbst Manganchlorür, nicht beschleunigend; im Gegentheil verzögerten sie, mit Ausnahme des Mangansalzes, ein wenig die Reaction; *Kupferchlorid* wirkt sodann deutlich beschleunigend, während *Chlorcadmium* eine beträchtliche Verzögerung hervorruft. Letztere Thatsache ist vielleicht dadurch erklärlich, daß [thermochemischen Untersuchungen¹⁾ zufolge] Jodwasserstoff das Chlorcadmium weit vollständiger als andere Chloride zersetzt, wodurch sich ein größerer Antheil des Salzes der Reaction entzieht. Ähnliche Ergebnisse lieferten die genannten Bromide, von welchen *Manganbromür* etwas, *Kupferbromid* stärker beschleunigt und *Cadmiumbromid* stark verzögert.

W. Meyerhoffer²⁾ hat nach dem Vorgange von Ostwald³⁾ die Reaction von *Bromsäure* gegen *Jodwasserstoff*, $\text{HBrO}_3 + 6\text{HJ} = \text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$, auf eine *beschleunigende* resp. *verzögernde* Wirkung durch indifferente Salze untersucht. Die Messungen geschahen derart, daß in eine vorgewärmte Flasche, welche 98 ccm Wasser enthielt, je 1 ccm einer normalen Jodwasserstofflösung und 1 ccm einer sechstel-normalen Bromsäurelösung mittelst einer Pipette gebracht wurde und bei einer constanten, durch einen Thermostat bewirkten Temperatur in bestimmten Zeitintervallen der Jodgehalt der Flüssigkeit durch Thiosulfat zur Bestimmung kam. Um den nach dem Heraus-

¹⁾ Thomson, Thermochemische Untersuchungen 3, 278. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 585. — ³⁾ Dieser JB., S. 45 ff.

nehmen der Probe entstehenden Hohlraum (in welchen das Jod verdampft und der somit die Veranlassung fehlerhafter Resultate ist) auszufüllen, wurden einerseits sofort nach der Probeentnahme eine genügende Menge vorgewärmter Glasperlen eingebracht, oder andererseits wurde die gesammte Flüssigkeit gleich nach der Mischung auf kleine, mit Glasstöpsel versehene Fläschchen vertheilt. Als Resultat ergab sich nun zunächst, daß der Reactionsverlauf nicht im Sinne der üblichen Gleichung $dx/dt = C(A - x)^2$ verläuft, da C sich nicht, der Voraussetzung gemäß, als eine Constante erwies (A = der ursprünglichen Menge der beiden, in äquivalenten Mengen vorhandenen Substanzen, x = der zur Zeit t verbrauchten Menge), vielmehr eine erhebliche Verzögerung der Reaction allmählich eintrat. Ausgehend von der Hypothese, daß die verzögernde Wirkung des Jodes in dem Sinne vor sich gehe, wonach sie direct proportional seiner Menge sei, wurde dieselbe durch die Differentialgleichung $dx/dt = [C(A - x^2)] \cdot x$ geprüft, in welcher die Zeichen die obige Bedeutung haben. Die Gleichung giebt bei der Integration, und zwar die Constante für x und $t = 0$: $x/(A - x) - l A/(A - x) = Ct$. Es ergab sich nunmehr durch den Versuch, daß die Gröfse $C = [x/(A - x) - l A/(A - x)]/t$ für das Zeitintervall von 36,3' (nach Verlauf welcher der erste Werth genommen wurde) bis 439' annähernd die gleiche war ($= 0,00100$), mit Ausnahme des ersteren Werthes ($= 0,00131$); und zwar kamen in Anwendung 1 cem normalen Jodwasserstoffs mit 1 cem sechstel-normaler Bromsäure, zu 100 cem verdünnt, bei der Temperatur 25,5°. Daß der erste Werth zu hoch liegt, rührt offenbar her von der zu der Zeit, wo die Messungen begaunen, bereits vorhandenen Menge freien Jodes, die sich sodann derjenigen des neu entstehenden hinzuaddirt. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung zeigte sich auch an einer entsprechenden Differentialgleichung: $dx/dt = [C(A - x)^2](x + m)$, worin m die Menge des am Anfange vorhandenen Jodes bedeutet.

Das Integral derselben lautet $\int \frac{x dx}{(A - x)^2} + m \int \frac{dx}{(A - x)^2} = \int C dt$, woraus sich ergibt: $x(A - x) + l(A - x) + m(A - x) = Ct + Const$. Setzt man x und $t = 0$, $Const = lA + mA$ und Ct

$= x(A - x) - lA/(A - x) + m/(A - x) - m/A$, so ergibt sich $x(A - x)[(A + m)/A] - lA/(A - x) = Ct$, welcher Ausdruck von dem obigen sich nur durch einen constanten Factor unterscheidet. Hiermit berechnet, ergab sich die Gröfse C in ihrem Mittelwerthe der obigen fast gleich, nämlich $= 0,00101$, für die Zeiten zwischen 32 und 403', allerdings auch wieder mit Ausnahme des ersten Werthes ($= 0,00122$). Auch für die Werthe der folgenden Tabelle, welche die Ostwald'schen Versuche (l. c.) repräsentiren, ist die Constante C nach obigem (letzterem) Ausdrucke berechnet; in der ersten Columnne derselben sind die Namen der beschleunigend wirkenden Säuren (nach Ostwald) angegeben.

Reaction: $\text{HBrO}_3 + 6 \text{HJ} = \text{HBr} + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{J}$; ohne Zusatz: $C = 0,00147$.

Zusätze	C (Mittel)	$\frac{C \text{ Säure} - C \text{ ohne Zusatz}}{C \text{ ohne Zusatz}}$	
		a) Meyerhoffer	b) Ostwald
Essigsäure	0,00253	1,2	1,3
Arsensäure	297	30	30,8
Phosphorsäure	323	35	36,3
Schwefelsäure	496	69,9	69,4
Ueberschlorsäure	629	96	94
Salzsäure	647	100	100
Salpetersäure	655	101,6	98
Chlorsäure	662	103	100
Bromwasserstoffsäure . .	726	116	111

Ausser dem beschleunigenden Einfluss dieser Säuren wurde auch derjenige, ebenfalls schon von Ostwald (l. c.) berücksichtigte, von Eisensalzen, und zwar *Eisenchlorid* und *-bromid*, studirt; zu dem Ende aber zunächst die Einwirkung dieser Körper auf reinen *Jodwasserstoff*. In folgender, das Ergebniss mittheilenden Tabelle bedeutet A diejenige Menge (in Cubikcentimetern) Thio-sulfatlösung, welche im Falle vollständiger Umsetzung der Componenten durch das ausgetretene Jod verbraucht worden wäre.

$$A = 16; \text{Temp.} = 25,5^{\circ}.$$

1 HJ + 1 FeCl ₃ = 100		1 HJ + 1 FeBr ₃ = 100	
<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>
2,75	4,84	3,75	5,64
21	7,84	21	8,44
38	8,54	38	9,19
63	9,22	52,3	9,54
184,8	10,23	229,5	10,81
270	10,56		
443	10,44		

Hieraus ergibt sich zunächst die Thatsache, daß anfangs sich rasch eine beträchtliche Menge Jod abspaltet, die nach verhältnißmäßig kurzer Zeit schon sich asymptotisch einem Grenzwert hñhert. Daß der letztere Werth von *x* für FeCl₃ geringer als der vorletzte ist, erklärt sich durch die Verdampfung von Jod in der halbleeren Flasche. Ferner ergibt sich, daß der Gleichgewichtszustand beim Eisenbromid höher liegt als beim -chlorid und daß auch mit jenem die Reaction geschwinder von statten geht. Ganz analoge Resultate wurden beim Zusammenbringen der Componenten in dem Verhältniß FeCl₃ 6 + HJ = 100 resp. FeBr₃ 3 + HJ = 100 bei gleicher Reactionstemperatur und gleichem Werth von *A* erhalten; der Gleichgewichtszustand trat im ersteren Falle nach Verlauf von 85,5, im zweiten nach 239 Minuten ein. Wurde die Menge des Jodwasserstoffs vermehrt, so veranlaßte dies allgemein eine Vermehrung der Reactionsgeschwindigkeit, hervorgerufen durch die Wegnahme des verzögernd wirkenden Jodes mittelst Jodwasserstoff. So wurde, während für FeCl₃ 3 + HJ = 100 der Gleichgewichtszustand nach 270 Minuten erreicht war, ein solcher für FeCl₃ 3 + 2 HJ schon in 84 Minuten hervorgerufen. Es bildet sich also, wie aus diesen Daten hervorgeht, mit großer Geschwindigkeit durch Einwirkung von *Jodwasserstoff* auf *Eisenoxysalze* eine beträchtliche Menge von Eisenoxydverbindungen. — Bei Gegenwart von Bromsäure neben Jodwasserstoff wäre also das Eisenoxyd-

salz ein Sauerstoffüberträger und man würde bei einem solchen Prozesse drei Phasen zu unterscheiden haben: 1) Wirkung der Oxydsalze auf Bromwasserstoff: Reduction der ersteren; 2) Regenerierung der Oxydsalze durch die Bromsäure; 3) Wirkung der Bromsäure auf Jodwasserstoff: Jodabscheidung.

O. Burchard¹⁾ machte die Reaction zwischen *Jodwasserstoff* und Halogensäuren, zunächst mit *Jodsäure*, zum Gegenstande einer eingehenden theoretischen Prüfung. Um nach verschiedenen, bestimmten Zeitintervallen den Zustand des Säuregemisches untersuchen zu können, mußte die Reaction durch ein passendes Mittel plötzlich unterbrochen werden. Hierzu wurde saures kohlensaures Natrium benutzt, welches vorher in concentrirter Lösung so lange mit Kohlensäure zusammenkam, bis eine Probe sich frei von neutralem Carbonat erwies (mittelst Phenolphthalein); da indess ein Ueberschuß dieses Salzes nach *Topf*²⁾ die Resultate der Titration des ausgeschiedenen Jodes mittelst Thiosulfat erheblich beeinträchtigt (nach Burchard werden bei Gegenwart von 10 ccm einer mäßig concentrirten *Monokaliumcarbonatlösung* von 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung nur 73 Proc. der wirklich vorhandenen Menge durch *Thiosulfat* angezeigt), so wurde statt des Thiosulfats mit *saurem Natriumsulfit* (in $\frac{1}{100}$ -normaler Lösung) titrirt, welches auch bei Gegenwart des sauren Carbonats (sowie von Schwefelsäure) nach der Gleichung $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 = \text{NaHSO}_4 + 2\text{HJ}$ reagierte. Um aus einem möglichst kleinen Gefäße auszugießen, wurde bei Ausführung der Versuche die Jodsäure (das geringere Volum) in die Jodwasserstoffsäure gegossen, zumal es sich für die Reaction als gleichgültig erwies, ob in dieser Art oder umgekehrt verfahren wurde. Um völlig ausgießen zu können, war das die Jodsäure enthaltende Becherglas innen mit Paraffin überzogen; die Reaction geschah außerdem in einem ziemlich weiten Glase, damit dieselbe möglichst plötzlich erfolgte. Bei allen Versuchen wurde die Temperatur (welche den Proceß wesentlich beeinflusst) constant auf 20° erhalten und

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 796 bis 839. — ²⁾ JB. f. 1897: analytische Chemie.

ferner die Zeit nach Secunden bemessen. Aus den derart gewonnenen einzelnen (im Original tabellarisch verzeichneten) Versuchsdaten geht hervor, daß, während z. B. bei einer Concentration von $C_{HJ} = 0,8333$ (d. h. 0,8333 mg-Mol. Jodwasserstoff in 1 Liter) und $C_{HJO_3} = 0,1666$ (also 0,1666 mg-Mol. Jodsäure in 1 Liter) nach 30 Minuten 1,76 Aeq. Jod abgeschieden waren, bei einer nur etwas größeren ($C_{HJ} = 1,042$; $C_{HJO_3} = 0,2083$) bereits in 20 Minuten 1,88 Aeq. Jod nachzuweisen waren, allgemein also bei steigender Concentration (bis $C_{HJ} = 4,1666$ und $C_{HJO_3} = 0,8333$) in gleichen Zeiten eine steigende Menge Jod zur Abscheidung kam. Ein Ueberschuß sowohl von Jodwasserstoff als auch von Jodsäure (zu resp. 2, 4, 5, 6 und 10 Aeq.) bewirkte eine ziemlich gleichmäßige, bedeutende Beschleunigung der Reaction, und zwar wiederum derart, daß die concentrirtesten Lösungen am stärksten und raschesten auf einander einwirkten. Endlich wurde auch noch untersucht, welchen Einfluß ein Zusatz von a) Bromwasserstoffsäure, b) Salpetersäure, c) Chlорwasserstoffsäure und d) Schwefelsäure ausübe; Salpetersäure anzuwenden, war gestattet, weil bei der großen, für dieselbe angewendeten Verdünnung eine Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch sie nicht eintreten konnte. Aus diesen Versuchen ergab sich ebenfalls eine beschleunigende Wirkung genannter Säuren auf den in Rede stehenden Proceß, welche indeß derjenigen, die durch Jodwasserstoff resp. Jodsäure bewirkt wurde, nicht gleichkam. — Nach den sodann mit *Jodwasserstoffsäure* und *Bromsäure* (s. Meyerhoffer und Ostwald, oben S. 45 ff., 51 ff.) sowie mit Jodwasserstoff und *Chlorsäure* angestellten Untersuchungen ergaben sich folgende allgemeine Resultate: Die *Zeitdauer* betreffend, so zeigte sich zunächst, daß die Reaction von Jodwasserstoff mit *Jodsäure* eine ganz erheblich größere Geschwindigkeit zeigte, als diejenige mit Brom- resp. Chlorsäure. Während beispielsweise mit Jodsäure in $1/_{100}$ -normalen Lösungen aus Jodwasserstoff 5,5 Aeq. Jod bereits nach einer Stunde abgeschieden wurden, so füllte Bromsäure trotz einer zehnfachen Concentration 3,7 Aeq. Jod erst nach 18 Stunden und eine wiederum zehnfach concentrirte Chlorsäure nach 18 Tagen noch

nicht 0,2 Aeq. Jod; ein um so auffallenderes Resultat, als die Beständigkeit der drei oxydirenden Säuren unter anderen Umständen gerade in dem umgekehrten Verhältnisse steht. Für Jod- und Bromsäure insbesondere ergab sich, dass sie zwar sehr bald (etwa nach 30 Minuten) einen grossen Theil (über die Hälfte des angewendeten Jodwasserstoffs) des fällbaren Jodes zur Abscheidung brachten, dass aber das Ende der Reaction erst nach vier Wochen eintrat, wenn z. B. mit $\frac{1}{500}$ -Normallösungen von Jodwasserstoff und Jodsäure gearbeitet wurde. Fügt man solchen Lösungen jedoch nur wenig einer fremden Mineralsäure (z. B. Chlorwasserstoffsäure) oder auch einen der Componenten im Ueberschuss hinzu, so wird die Reaction sehr beschleunigt und auch bald zu Ende geführt. — Der Arbeit sind noch einige theoretische Erörterungen resp. Entwicklungen beigegeben, auf welche indess nicht näher eingegangen werden kann.

Die Arbeiten von J. Spohr¹⁾ über den Einfluss von *Neutralsalzen bei chemischen Reactionen* (Inversion des *Rohrzuckers*) hat Derselbe²⁾ nunmehr unter diesem Titel verallgemeinert. Er brachte zunächst eine theoretische, mittelst Differentialableitungen formulierte Begründung Seiner früheren Sätze, welche hier füglich übergangen werden kann, sodann untersuchte Er die Wirkung mehrerer, in fester Form angewendeter Salze aus verschiedenen Gruppen auf die Inversion des Rohrzuckers mit Salzsäure und verglich diejenige der Kalisalze mit den Verseifungsgeschwindigkeitsconstanten ihrer Base³⁾. Die ersteren bezüglich Daten sind in folgender Tabelle enthalten; die benutzte Chlorwasserstoffsäure war $\frac{1}{4}$ -normal.

¹⁾ JB. f. 1885, 1748; f. 1886, 1775. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 194 bis 217. — ³⁾ Reicher, JB. f. 1885, 1312.

Rohrzucker: Inversionsconstante für $\frac{1}{4}$ -normale HCl = 8,26.

Inversions- constante für:	Saure $\frac{1}{4}$ -normal; Salz $\frac{1}{4}$ -normal		Saure $\frac{1}{4}$ -normal; Salz $\frac{1}{4}$ -normal		
	gefund.	berechn.	gefund.	berechn.	procentische Zunahme gegen Saure allein
HCl + LiCl	9,05	9,16	11,95	11,84	43,4
HCl + NaCl	9,24	9,13	11,64	11,75	42,2
HCl + KCl	8,96	9,01	11,31	11,26	36,3
HCl + CaCl ₂	9,10	9,09	11,58	11,58	40,3
HCl + SrCl ₂	8,95	9,00	11,26	11,21	35,8
HCl + BaCl ₂	8,81	8,87	10,77	10,71	29,7
HCl + MgCl ₂	9,15	8,13	11,71	11,71	42,0
HCl + CdCl ₂	8,89	8,89	10,77	10,77	30,4
HCl + HgCl ₂	8,80	8,70	9,94	10,04	21,5
HCl + MnCl ₂	9,15	9,22	12,17	12,10	46,5

Die unter „berechnet“ stehenden Zahlen werden derart gewonnen, daß man die Zunahme der Constanten bei Zusatz von $\frac{1}{4}$ -normaler und $\frac{1}{4}$ -normaler Salzmenge summiert und, nach supponirter Proportionalität, vom Einfluß der $\frac{3}{4}$ -normalen auf die $\frac{1}{4}$ - + $\frac{1}{4}$ -normale Salzmenge zurückrechnet. Es erscheint durch die vorliegenden Resultate also die frühere Schlussfolge bestätigt, wonach bei gleich bleibender Concentration der Säure der Zuwachs der Inversionsconstanten proportional der Menge des Neutralsalzes ist. Für die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von *Essigsäure-Aethyläther* durch Kali (Reicher l. c.) brachte Er sodann die Kalilauge in einen besonderen *Apparat*, bestehend aus einer mit einem Natronkalk-Rohr versehenen Flasche, aus welcher durch eine Hebevorrichtung die kohlen-säurefreie Lauge direct in die zu benutzende Pipette eingelassen werden konnte. Die betreffenden, mit 4-, 2-, und $\frac{1}{2}$ -normaler Salzmenge (in fester Form zugesetzt) erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle vereinigt, in welcher k die Ge-

igkeitsconstante der Verseifung (mit KOH in 25 Litern
war $k = 6,510$) und p die procentuale Aenderung der
beim Salzzusatz bedeutet.

wendetes Salz	$\frac{1}{4}$ -normal		$\frac{2}{1}$ -normal		$\frac{1}{1}$ -normal		$\frac{1}{2}$ -normal	
	k_4	p_4	k_3	p_3	k_2	p_2	k_1	p_1
m	4,688	— 28,0	5,307	— 18,5	5,673	— 12,9	5,913	— 9,2
m	—	—	4,550	— 30,1	5,292	— 18,7	5,665	— 13,0
.	3,267	— 49,8	4,155	— 36,2	4,898	— 24,8	5,505	— 15,4
ures Kalium	—	—	5,978	— 23,5	5,356	— 17,7	5,666	— 13,0
s Kalium . .	—	—	—	—	—	—	5,823	— 10,5
ures Kalium	—	—	—	—	7,159	+ 10,0	6,903	+ 6,0
s Kalium . .	—	—	7,136	+ 9,6	6,790	+ 4,3	6,636	+ 1,9

hier macht sich also ein Einfluss des Salzzusatzes, aber in
tehrter Weise wie bei der Inversion geltend, denn je größer
letzttere ist, um so mehr wird die Verseifungsgeschwindigkeit
gedrückt; besonders wurde noch nachgewiesen, daß das Salz
rdünnungsmittel nicht oder nicht nennenswerth zu wirken
g. Denn wenn eine Kalilauge selbst auf das 100fache ver-
wurde, so war eine Abnahme der Verseifungsconstante
um 4 Proc. zu bemerken, welche gegenüber den obigen
1 (bis — 49,8 Proc.) nicht ins Gewicht fällt. Ebenso wenig
e für obige Inversionsvorgänge die Loewenthal-Lenssen'-
Erklärung genügen, wonach die Wirkung der Salze auf
version von Rohrzuckerlösungen in deren wasserentziehenden
zu suchen wäre, da, besonderen Versuchen nach, Zusätze
ischer, in ähnlicher Weise wasserentziehender Stoffe (Methyl-,
alkohol, Glycol, Glycerin) in keiner Weise analog wirkten.
ehr ist Spohr der Meinung, daß die Salze mit den in
ion gesetzten Stoffen selbst in Wechselbeziehung treten
macht Er demzufolge nachstehende Annahmen: die Mole-
einer starken Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, sind

dissociationsfähig; sie werden daher bei Gegenwart eines analogen Neutralsalzes und Wassers freies Hydroxyl neben Wasserstoff auftreten lassen, wenn diese letzteren eine Substanz vorfinden, mit welcher sie sich umzusetzen vermögen, eine Substanz von leichter Zersetzbarkeit, wie z. B. Saccharose es ist. Es würde dann eine Gleichung folgender Art realisiert werden (im Sinne einer prädisponirenden Verwandtschaft): I. $\text{HOH} + \text{KCl} + \text{CH} = \text{HCl} + \text{HCl} + \text{KCl} + \text{H}$ und II. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 + \text{H} + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 - \text{O} - \text{H} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 - \text{OH}$. Umgekehrt würden die schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, statt ihre einzelnen Bestandtheile (durch Dissociation) zur Geltung zu bringen, vielmehr suchen, mit einem hinzugefügten neutralen Salz sich zu einem sauren Salze zu vereinigen; woraus sich dann die früher¹⁾ gefundenen Thatsachen leicht erklären ließen, daß einerseits das Neutralsalz bei Gegenwart starker Säuren fördernd, bei Gegenwart schwacher Säuren hemmend (durch das entstandene wirkungslose saure Salz) auf die Inversion einwirkt. Im letzteren Sinne, also hemmend, würden mithin auch die Salze bei Gegenwart mehrbasischer Säuren wirken, gleichfalls durch Bildung saurer Salze. — Der Vorgang bei der Verseifung der Ester wäre umgekehrt dadurch zu erklären, daß er eine einfache chemische Umsetzung repräsentirt; das hinzukommende Neutralsalz kann lediglich verzögernd und zwar deshalb wirken, weil 1) durch die Gegenwart des Salzes die Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen Ester und Alkali vermindert wird und 2), wie oben gesagt, eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Alkali und dem hinzugefügten Alkalisalz stattfindet, welche natürlich je nach der Beständigkeit des letzteren sehr verschieden sein muß. — Endlich verbreitete Er sich über den Einfluss der Temperatur einerseits auf die *Rohrzuckerinversion*, andererseits auf den *Verseifungsvorgang*, wobei Er erkannte, daß bei denjenigen (schwachen) Säuren, für welche eine verzögernd invertirende Wirkung durch die Gegenwart von Neutralsalz hervorgerufen wird, diese Wirkung mit steigender Temperatur wächst. Es ist daher, obigen Be-

¹⁾ JB. f. 1885, 1748.

trachtungen gemäß, anzunehmen, daß die Bildung *saurer Salze* bei höherer Temperatur mehr begünstigt wird, als der durch Lockerung von Bindungen herbeigeführte Zerfall in Säure und Salz. Umgekehrt sinkt bei der Esterverseifung mit der Temperaturerhöhung der schwächende Einfluß der Neutralsalze, und zwar, weil hier lediglich die Wirkung der Temperatur als lockernd auf die Molekularanziehungen zwischen Lauge und Laugensalz angenommen werden kann. — Ueber den Einfluß der Concentration der Säure bei der Inversion, des Kalis bei der Verseifung ist noch zu constatiren, daß die Wirkung des Neutralsalzes mit steigender Concentration der Säure resp. des Alkalis abnimmt.

Die Abhandlung von F. Selmons¹⁾ über die Zeitdauer der Reaction zwischen *Ueberjodsaure* und *Schwefligsaure* ist auch in der unten bezeichneten Quelle²⁾ zu finden.

P. Sabatier³⁾ untersuchte die Geschwindigkeit der Umwandlung von *Metaphosphorsäure* in *Orthophosphorsäure*, und zwar mit Hülfe dreier Indicatoren: *Methylorange* (*Orange* 3)⁴⁾, *Phenolphthalein* und Poirrier'sches *Blau* (*Blau C₄B*)⁵⁾. Von diesen kann das Methylorange nur die starke Säure anzeigen, Phenolphthalein ist jedoch schon empfindsamer gegen Säuren, während Poirrier's Blau sehr empfindlich gegen dieselben sich erweist. Falls demnach die Bildung der Orthosäure beginnt, so wird das Phenolphthalein anfangen zu reagiren, und sollte dazu noch anfangs diejenige der Pyrophosphorsäure (als schwache, sehr rasch in die Orthosäure übergehende Verbindung) kommen, so würde dieselbe durch das Poirrier'sche Blau angezeigt werden können. Pyrophosphorsäure scheint indess nicht gebildet zu werden; der Anfangstitre der Metaphosphorsäure gegenüber Methylorange kann daher als unveränderlich = h betrachtet werden. Der Titre gegenüber Phenolphthalein (= φ) wächst jedoch in dem Maße, als sich Orthophosphorsäure bildet; er kann daher als Maas für die Geschwindigkeit der Reaction dienen, nach deren

¹⁾ JB. f. 1887, 37 ff. — ²⁾ Ber. 1888, 230. — ³⁾ Compt. rend. 106, 63. —

⁴⁾ JB. f. 1885, 1887, 1920, — ⁵⁾ Dasselbst, S. 1887, 1921. — ⁶⁾ JB. f. 1886, 1896.

Beendigung $\varphi = 2h$ wird; in einem gegebenen Augenblicke bestimmt daher die Differenz $2h - \varphi$ die Menge der noch nicht zur Umwandlung gekommenen Metaphosphorsäure. Zur Ausführung der Untersuchung wurde Phosphorsäureanhydrid in Eiswasser langsam aufgelöst und die Lösung bei bestimmten Temperaturen geprüft. Diese letzteren waren: diejenige des schmelzenden Eises, des Wassers aus Leitungsröhren, zwischen 30 und 60° mittelst des Thermoregulators von d'Arsonval¹⁾ zu Stande gebracht, endlich oberhalb 60°, wozu Wasserbäder von constanter Temperatur dienten. Er vertheilte die Säuren sodann auf eine bestimmte Menge von Röhren, die in die betreffenden Bäder kamen und eine bestimmte Zeit lang darin verblieben; danach wurden sie herausgenommen und stets (um während der Zeit der Bestimmung die Reaction zu sistiren) in Eis gesetzt, bis die Prüfung ausgeführt war. Folgendes sind die allgemeinen Schlussergebnisse: Innerhalb einer bestimmten Zeit nimmt die Menge y der transformirten Säure ab, wenn die Zeit x zunimmt, und zwar derart, daß die Verminderung um so geschwinder ist, je höher die Temperatur steigt (y asymptotisch nach der x -Axe). Für Flüssigkeiten, welche z. B. $\frac{1}{2}$ Gramm-Aeq. Metaphosphorsäure im Liter enthielten, war die Umwandlung in Orthophosphorsäure beendet: bei 0° in circa 150 Tagen, bei 14° in 30 Tagen, bei 31° in 5 Tagen, bei 61° in 4 Stunden 30 Minuten, bei 95° endlich in weniger als einer Stunde. Ferner zeigte es sich, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung in jedem Augenblicke proportional war der Masse der in Reaction tretenden Substanz. Demgemäß läßt sich schreiben: $\log y = x \log a + \log b$, mithin $y = b \cdot a^{-x}$, wenn a und b die üblichen Constanten sind. Die Werthe von a wachsen sehr rasch mit der Temperatur, so daß für Lösungen, welche 0,55 Gramm-Aeq. im Liter enthielten, gefunden wurde: a bei 0°... 0,00047, bei 13,5°... 0,00310; bei 31,5°... 0,2300; bei 60°... 0,3900; bei 70°... 0,6600; bei 80°... 0,6800.

Die Abhandlung von W. Spring²⁾ über die Reactionen

¹⁾ JB. f. 1877, 92; siehe auch JB. f. 1881, 1075. — ²⁾ JB. f. 1887, 26

geschwindigkeit von Säuren gegen *Kalkspath* (isländischen *Doppelspath*) ist auch in zwei andere Journale ¹⁾ übergegangen.

J. Krutwig ²⁾ brachte eine Abhandlung über die *Reactions-*geschwindigkeit** bei der Oxydation der *Weinsäure*, in welcher Er sich zunächst gegen die Arbeit von Dreyfus ³⁾ wendete, resp. gegen die von Diesem eingeführten „*relativen Oxydations-*geschwindigkeiten**“, die Er nicht als genügend begründet erachtet. Er führte Seine Versuche ⁴⁾ mit sehr verdünnten Lösungen aus, unter Anwendung eines Ueberschusses von Weinsäure, damit ein Niederschlag von Mangansuperoxyd sich nicht zu bilden vermochte. Die Weinsäurelösungen waren $\frac{1}{10}$ -normal, die Lösung des Permanganats $\frac{1}{20}$ -normal; um zu erfahren, wie viel des letzteren nach einer bestimmten Zeit reagirt hatte, wurden in die zu untersuchende Lösung 20 ccm einer Jodkaliumlösung gebracht und das entstandene freie Jod mit Hyposulfit titirt. Aus den im Original tabellarisch verzeichneten Daten geht zunächst hervor, daß 1) ohne Gegenwart von Schwefelsäure die Reaction rascher verläuft als bei Gegenwart derselben, sowie ferner, daß die Reactions*geschwindigkeit* mit steigender Menge Weinsäure wächst. 2) Bei Gegenwart von Schwefelsäure geht die Reaction sehr langsam vor sich; sie beginnt auch erst nach 80 Minuten, während ohne Schwefelsäure schon nach 30 resp. 40 und 45 Minuten ein Anfang zu constatiren ist; sie bleibt ferner sehr schwach, bis nach Verlauf von 100 Minuten, von wo an sie plötzlich wächst; später, nach Verlauf von 120 Minuten, kommt noch eine neue Beschleunigung hinzu. Was 3) die End*geschwindigkeit* der Reaction betrifft, so wurde zwar constatirt, daß mit steigender Verdünnung die Reactionsdauer allgemein sich vergrößert, daß aber bei sehr großer Verdünnung (anfangend von 350 ccm Wasser für 2,5 ccm Weinsäure-, 4,5 ccm Schwefelsäure- und 3 ccm Permanganatlösung) diese Abhängigkeit nicht mehr regelmäsig statthat. Es wurde 4) constatirt, daß

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 3; Zeitschr. phys. Chem. 2, 13. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 787 bis 795. — ³⁾ JB. f. 1887, 617, woselbst statt Dreyfuss zu lesen ist Dreyfus. — ⁴⁾ Nach Fleischer, JB. f. 1872, 517.

die Reaktionsgeschwindigkeit bei Einwirkung des Sonnenlichtes sehr unregelmässig, dagegen bedeutend grösser als im Dunkeln ist. Im Lichte vollendet sich dieselbe schon nach zwei Stunden, im Dunkeln (natürlich bei Anwendung gleicher, und zwar obiger Mengen) erst nach vier Stunden. Endlich stellte Er noch Versuche an, wonach der Einfluss 5) einer steigenden Menge Permanganat, 6) einer solchen von Schwefelsäure und 7) eines (steigenden) Zusatzes von Mangansulfat gemessen wurde. Es ergab sich: ad 5) dass die Reaction zwar durch wachsenden Permanganat beschleunigt wurde, indess alsbald ein Niederschlag (MnO_2 ?) entstand, welcher ihren weiteren Verlauf nicht mehr erkennen liess. Ad 6) ist zu constatiren, dass die Geschwindigkeit allerdings mit zunehmender Schwefelsäure wächst, allein bei sehr grossem Ueberschuss derselben geringer wie sonst. Ad 7) endlich muss bemerkt werden, dass das *Mangansulfat* einen erheblich grossen Einfluss auf den Verlauf der Reaction, und zwar einen beschleunigenden, ausübt. Als zu dem oben verzeichneten Gemisch (2,5 ccm Weinsäure-, 4,5 ccm Schwefelsäure- und 3 ccm Permanganatlösung) nur 0,25 ccm Mangansulfatlösung ($\frac{1}{10}$ -normal?) hinzugefügt wurden, verdoppelte sich schon die Geschwindigkeit der Reaction; auch begann die letztere sehr bald, schon nach Ablauf von fünf Minuten. Indess entstand ziemlich rasch ein brauner Niederschlag, und zwar bei Zusatz von 3 ccm Sulfatlösung nach 30 Minuten, mit 5 ccm derselben schon nach 20 Minuten.

R. Gartenmeister¹⁾ erklärt den sogenannten „*totten Raum*“ bei chemischen Reactionen nach Liebreich²⁾ auf einfache Weise derart, dass die angegebenen Umsetzungen (*Chloralhydrat* gegen Natriumcarbonat, *Jodsäure* gegen *schweflige Säure*) nicht plötzlich, sondern allmählich vor sich gehen, so dass z. B. das Chloroform zunächst so lange in der Flüssigkeit gelöst bleibt, bis dieselbe den möglichen Grad von Uebersättigung erreicht hat, nach dessen Ueberschreitung es sich plötzlich abscheidet. Es finden ferner in den obersten Schichten der Flüssig-

¹⁾ Ann. Chem. 245, 230. — ²⁾ JB. f. 1886, 92 f.

keit neben der chemischen Reaction zwei physikalische Vorgänge statt: von der Oberfläche aus verdunstet Chloroform und nach derselben hin gelangt letzteres durch Diffusion aus den tieferen Schichten. Obschon nun von der Oberfläche aus der Gehalt an Chloroform in den tieferen Schichten zunimmt, bis er den Sättigungsgrad erreicht hat (an welcher Stelle die Ausscheidung des Chloroforms anfängt und die Diffusion aufhört), so wird dennoch die Flüssigkeitsschicht in dieser gesammten Höhe klar bleiben, da ja das darin enthaltene Chloroform gelöst ist. Dafs wirklich in diesem klar bleibenden Theile der Reactionsmasse Chloroform entsteht, bewies Er noch durch einen Versuch, darin bestehend, dafs Er die auf das doppelte Volum verdünnte Mischung der Chloralhydrat- mit der Natriumcarbonatlösung in einer Höhe von 2 mm in ein weites Gefäfs mit möglichst ebenem Boden gab und dieses verschlofs. Es blieb dann die gesammte Flüssigkeit dauernd klar, obwohl nichtsdestoweniger nach 1¹/₂ stündigem Stehen das entstandene Chloroform durch den Geruch sich unzweifelhaft erweisen liefs. Als ferner mit der Mischung Capillarröhren gefüllt wurden, konnte auch unter dem Mikroskop in denselben die Bildung des Chloroforms am Auftreten von Tropfen erkannt werden; es ist mithin die von Liebreich beobachtete Erscheinung durch Verdunstungs- resp. Diffusionsvorgänge zu erklären. — In analoger Weise wurde der „todte Raum“ bei der Reaction von *Jodsäure* gegen *schweflige Säure* (zu welchem Gemisch allerdings Stärkelösung kam) gedeutet. Gartenmeister beobachtete übrigens eine gleichzeitige Blaufärbung der gesammten Flüssigkeit, nur mit Ausnahme der obersten Schichten (in der von Liebreich benutzten engen Röhre mit Verschluss), welche letztere sich mehrere Minuten später färbten. In einem offenen Cylinder erschien jedoch der „todte Raum“ ganz und gar nicht, und als Er einen Theil einer solchen Mischung von Glasperlen mit 2 und 3 mm Durchmesser sowie einer cylindrischen Bohrung von 2 mm Länge und 1 mm Durchmesser aufsaugen liefs, färbte sich (im Gegensatz zu der Beobachtung von Liebreich) die gesammte Flüssigkeit gleichzeitig.

G. Watson¹⁾ gab ferner eine Erklärung des von Liebreich²⁾ erkannten, sogenannten *totten Reactionsraumes*, dahin gehend, daß die *Oberflächenenergie* des Glases diesen bewirke. Denn es folgt aus des Letzteren Versuchen, daß: 1) keine chemische Umsetzung in unmittelbarer Nähe des Meniscus stattfindet; 2) der Betrag der chemischen Umsetzung mit dem Durchmesser des Gefäßes variiert, welche letztere um so langsamer sich vollzieht, je kleiner der Durchmesser ist, und umgekehrt; 3) in *Capillarröhren* keine chemische Umsetzung möglich ist. Es ist also die Anziehungskraft des Glases, welche in der Richtung des concaven Meniscus wirkt und verhindert, daß in dieser Zone die Körper, die das Glas attrahiert, auf einander wirken. In einer Capillare, wo die Masse des Glases gegenüber der darin vorhandenen Flüssigkeit überwiegt, kann mithin keine Reaction stattfinden. Wird nun ein Gefäß so weit angefüllt (und mit einer Platte verschlossen), daß kein Meniscus auftritt, daß also die Anziehung des Glases nicht einseitig, sondern völlig gleichmäßig zum Ausdruck kommt, so wird auch ein „todter Raum“ unmöglich sein; eine Anschauung, welche durch die Liebreich'schen Versuche selbst erwiesen wurde. Für die Wirkung des Glases führte Er noch ein Experiment mit *Antimonchlorür* an, wonach eine klare Lösung dieses Salzes in einer gesättigten Lösung von Chlornatrium, welche für sich erst nach einigem Stehen etwas basisches Salz abscheidet, dieses sofort, aber nur am Glas absetzt, wenn man letzteres ankratzt, während die übrige Flüssigkeit klar bleibt. Auch diese Thatsache erklärt Er durch die Oberflächenenergie des Glases.

Die Discussion zwischen W. Hallock und W. Spring über den sogenannten *Fluß fester Körper* resp. die *Schweißbarkeit* der Körper durch Druck, welche im vorigen Jahre³⁾ bereits im Wesentlichen erledigt wurde, ist neuerdings wieder⁴⁾ durch eine Controverse vermehrt worden. — Im Anschluß hieran zeigt dann auch Hallock⁵⁾ durch eingehende Versuche, daß ein

¹⁾ Chem. News 58, 297. — ²⁾ JB. f. 1896, 32. — ³⁾ JB. f. 1897, 6 f.

⁴⁾ Hallock, Sill. Am. J. [3] 36, 59; Spring, daselbst [3] 36, 236.

⁵⁾ Zeitschr. phys. Chem, 2, 373.

Reihe von *Legirungen*, analog der Wood'schen, weit unterhalb derjenigen Temperatur schmelzen, bei welcher das niedrigst schmelzende Metall flüssig wird, z. B. eine Legirung von *Zinn* und *Blei* bei 190 bis 200°; eine solche von *Kalium* und *Natrium* schon oberhalb 6°.

W. Spring¹⁾ führte sodann in Fortsetzung Seiner²⁾ Druckversuche zunächst aus, daß Er beobachtet habe, daß diejenigen Körper, deren Verbindung ein kleineres *Volum* einnehme, als die Summe ihrer einzelnen Volumina, mit einer viel größeren Leichtigkeit als die übrigen auf einander reagiren. Zum Beispiel bildet sich leicht *Kupfersulfür* durch Compression von Schwefel und Kupfer, dergestalt, daß die Summe $\text{Cu}_2 + \text{S} = 138$ Vol. von der Verbindung Cu_2S nur 100 Vol. geben. Um ferner die eigenthümliche Thatsache³⁾ weiter zu verfolgen, wonach die einmal durch Druck eingeleitete chemische Wirkung mit der Sistirung der Compression nicht aufhört, sondern sich nunmehr ohne äußeren Druck langsam fortsetzt, resp. eine Molekulararbeit erstarrender Legirungen statthat — hat Er folgende Versuche ausgeführt: *Kupferfeilspähne* wurden mit vollkommen trockenem, sublimirtem *Quecksilberchlorid* gemischt und wurde das Gemisch unter zeitweiligem Umrühren sich selbst überlassen. Es fand sich, daß wirklich Reaction stattfand, allein so überaus langsam, daß es vier Jahre bedurfte, dieselbe (mit wie viel Substanz? *F.*) zu vollenden; es waren danach Kupferchlorür neben Quecksilberchlorür entstanden, mithin verschiedene Producte von denjenigen, welche in Lösung aus Quecksilberchlorid mit Kupfer entstehen, nämlich Kupferchlorid neben metallischem Quecksilber. — Sodann brachte Er Kaliumnitrat in Pulverform, das vorher durch Schmelzen getrocknet war, mit Natriumacetat zusammen, welches letztere gleichfalls durch Schmelzen möglichst entwässert, sowie in Pulverform zur Anwendung kam. Auch hier liefs sich am Gemisch, welches im Exsiccator stand, dadurch leicht eine Reac-

¹⁾ Belg. Acad. Bull. [3] 16, 43; Zeitschr. phys. Chem. 2, 536. — ²⁾ JB. f. 1883, 28 und 29; f. 1884, 34; f. 1885, 461. — ³⁾ JB. f. 1885, 461 (Baryumsulfat gegen Natriumcarbonat); f. 1886, 193 f. (Schmelz- resp. Erstarrungswärme von Blei und Zinn).

tion constatiren, daß Er eine Probe an die Luft brachte, wodurch nach vier Monaten eine sich merklich verflüssigende Masse erhalten wurde (Bildung von Kaliumacetat). Um den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaction zu studiren, erhitze Er das frisch bereitete Gemisch auf dem Wasserbade in einem vor Zutritt feuchter Luft völlig verschlossenen Glasrohr. Er fand sich, daß nach ungefähr dreistündigem Erhitzen Alles geschmolzen war, das heisst eine völlige Umsetzung sich vollzogen hatte, da wasserfreies Natriumacetat erst bei 319° schmilzt und Kaliumnitrat bei einer noch viel höheren Temperatur. Daß nicht etwa ein Doppelsalz aus beiden Verbindungen entstanden war, ließ sich dadurch, wenigstens mit sehr großer Wahrscheinlichkeit erweisen, daß das geschmolzene Product an der Luft zerfloß.

Derselbe¹⁾ untersuchte, anschließend an Seine obigen und früheren (l. c.) Druckversuche, welchen Einfluss ein Zusatz von Wasser auf die *Verbindungsfähigkeit fester pulveriger Körper* durch Druck besitze. Er fand, daß bei den *Metallen* die Schweißbarkeit allgemein vermindert werde bei Gegenwart von Feuchtigkeit, so daß derart comprimirte Massen zerbrechlich bleiben, im Gegensatz zu den aus sauberem Material (den Feilen von *Blei, Zinn, Wismuth*) bereiteten harten Blöcken. Werden nur je drei Tropfen Wasser einem Cubikcentimeter Metallpulver hinzugesetzt, so findet selbst unter 6000 atm. Druck eine Schweißbarkeit nicht statt, es sei denn, daß das Wasser durch diesen zunächst ausgepresst wird. Immerhin wird ein unvollständiges Resultat erhalten. Die in Wasser löslichen Verbindungen verhalten sich dem gegenüber durchaus nicht gleich, so daß z. B. *Jodkalium* und *Jodammonium* ebenfalls, mit Wasser gepresst, zerreibliche Massen geben, während umgekehrt *Kaliumnitrat*, *Chlornatrium*, *Kupfersulfat* und *unterschwefligsaures Natrium* härtere und homogenere Massen bilden, als wie man sie durch Schmelzung erhalten konnte. Diese Verschiedenheit läßt sich aus dem *volumchemischen* Verhalten der Körper erklären (siehe oben), da die zuerst genannten Salze eine Lösung geben, deren Volum größer

¹⁾ Ann. soc. geol. Belg. 15, 156; Zeitschr. phys. Chem. 2, 532.

ist, als die Summe der Volumina des Lösungsmittels + demjenigen der Jodverbindung, während die anderen im Gegentheil bei der Auflösung Contraction hervorrufen. Ferner verringern die ersteren unter Druck ihre Löslichkeit in Wasser, während die letzteren sie erhöhen¹⁾. Comprimirt man also z. B. feuchtes *Chlorammonium*, welches zur ersteren Kategorie dieser Substanzen gehört, so wird dasselbe einen Theil des aufgelösten Salzes abscheiden, während das *Kaliumnitrat* im Gegentheil unter den gleichen Umständen homogen bleiben wird. In der Folge untersuchte Er dann nicht nur Metalle, sondern auch andere in Wasser unlösliche Körper, als *Mennige*, *Quecksilberoxyd*, *Eisenorydhydrat*, welche im feuchten Zustande durch Druck wenigstens an der Oberfläche ein glasartiges Ansehen erhielten, während *Bleisuperoxyd*, *kohlensaures Kupfer*, *kohlensaures Calcium* (*Marmor*) und endlich präcipitirte *Kieselsäure* ein sehr unvollkommenes Resultat ergaben, indeß doch derart, daß Wasser ihre Schweißbarkeit erhöht. Es scheinen also im Allgemeinen diese sämtlichen Körper unter hohem Druck mit dem Wasser, wenn auch nur an der Oberfläche ihrer Staubtheilchen, eine Lösung einzugehen. Ein Experiment endlich mit feuchtem *Thon* ergab eine Substanz, welche fast die gleiche Festigkeit wie natürlicher Thonschiefer zeigte, so daß sie mit dem Fingernagel nur schwierig geritzt werden konnte; wonach Er annimmt, daß die *Gesteinsbildung* in der Natur, namentlich die Bildung der Schichten, in analoger Weise zu Stande komme, das heißt unter Druck bei Gegenwart von Feuchtigkeit, resp. unter Lösung durch Druck.

Derselbe²⁾ machte endlich, ebenfalls im Anschluß an seine³⁾ Beobachtungen über die durch Compression entstehenden Verbindungen eine Mittheilung über den *Metallglanz*⁴⁾. Er fand, daß z. B. *Schwefelwismuth*, *Schwefelkupfer*, *Mangandioxyd* u. s. w. bei hohem Druck Metallglanz annehmen, während andererseits *Schwefelzink*, *Quecksilberoxyd*, *kohlensaures Kupfer* u. s. w. nach

¹⁾ Sorby, JB. f. 1863, 97. — ²⁾ Belg. Acad. Bull. [3] 16, 53; Bull. soc. chim. [2] 50, 21. — ³⁾ Oben; ferner JB. f. 1883, 28 und 29; f. 1884, 34, f. 1885, 461. — ⁴⁾ Dove, Pogg. Ann. 83, 169; Brücke, Fortschritte der Physik 17, 313 (1861; in den JB. nicht übergegangen).

der Comprimirung Glasglanz zeigen. Wie man schon aus dieser Zusammenstellung erkennt, hängt die metallglänzende Eigenschaft eines Körpers durchaus nicht von seiner chemischen Natur (als Metall, Oxyd, Sulfid u. s. w.) ab, sondern lediglich von seinen physikalischen Eigenschaften. Diejenigen Körper nämlich, welche beim Pressen metallglänzend werden, geben ein opakes Pulver, während die anderen ein mehr oder weniger durchsichtiges zeigen. Da es nun aber absolut undurchsichtige resp. absolut durchsichtige Körper nicht giebt, so werden auch die Glanz zeigenden Naturstoffe sich mehr oder weniger dem einen oder dem anderen Zustande nähern. Hierin begegnen sich die Theorien von Dove und Brücke (l. c.): Der Metallglanz stammt aus der Reflexion des Lichtes von zwei hinter einander gelagerten Oberflächenschichten (Dove), aber unter der Bedingung, daß diese Schichten nahe genug liegen, um sich zu vermischen, derart, daß dadurch eine fast einheitliche Wiederstrahlung erzielt wird (Brücke).

W. H. Pendlebury und M. Seward¹⁾ haben einen Fall von *allmählicher chemischer Aenderung* (im Gegensatz zu plötzlicher Zersetzung) an verdünnten Lösungen von *chlorsaurem Salz* mit Chlorwasserstoffsäure, resp. von *Chlorsäure* mit einem Chlormetall (oder auch allein oder mit Chlorwasserstoffsäure) untersucht. Allgemein fanden Sie, daß die Zersetzung der Chlorsäure für sich ein wenig beschleunigt wird bei zunehmender Menge Substanz, so daß dieselbe einen Reactionscoefficienten besitzt, der unabhängig von ihrer Eigenschaft als Gemengtheil ist: $R = aQ(1 + bQ)$, in welcher Gleichung Q die in Reaction tretende Menge, R den in Umsetzung kommenden Betrag und a wie b Constanten bedeuten. Die durch Chlorwasserstoff erzeugte Aenderung im Reactionsbetrage ist nicht von so einfacher Art und kann in Folge dessen nicht durch eine einfache Gleichung gegeben werden; die Wirkung von *Chlorkalium* (auf freie Chlorsäure) besteht dagegen in einer gering beschleunigenden Art, seiner Menge proportional. Wird eine Mischung aus Lösungen von *chlorsaurem Kalium* und Chlorwasserstoffsäure in molekularem

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 45, 124; Chem. News 58, 308.

Verhältniß zwischen 1 : 2 und 1 : 12 bereitet, so findet völlige Umsetzung unter Entstehung von freier Chlorsäure statt. Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Chlorsäure ist im Uebrigen eine Function der Temperatur, und zwar eine Exponentialfunction derart, daß bei einer Erhöhung um 5° die in Umsetzung kommende Menge ungefähr verdoppelt wird; es muß jedoch, um diese Zersetzung zu einer stetig verlaufenden zu machen, eine geringe Menge Jodkalium zugegen sein, so daß Jod graduatim entwickelt wird. Zur Messung der Geschwindigkeit der Reaction kann mithin die Messung des freien Jodes in einem gegebenen Zeitmoment (durch Thiosulfat) dienen, resp. man kann derart verfahren, daß man der Chlorsäure (oder dem Gemisch von Chlorat und Salzsäure) von vornherein ein bestimmtes Quantum Thiosulfat nebst etwas Stärke hinzufügt und nun die Zeit mißt, welche bis zum Eintritt der blauen Farbe der Jodstärke vergeht. Positiv läßt sich dies nicht darthun, da die Zersetzungsproducte selbst allmählich ein Ende der Reaction herbeiführen, jedoch relativ, durch Vergleichung verschiedener Mischungen.

S. Raich¹⁾ studirte die *Geschwindigkeit der Zersetzung von Ammoniak* (in Form seiner *Salze*) durch *Bromwasser*, welche letztere nach der bekannten Gleichung $2\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HBr}$ verläuft. Zur Anwendung kamen $\frac{1}{20}$ -normale Lösungen von Ammoniaksalzen der Säuren: *Salzsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Monochloressigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure* und *Weinsäure*, von welchen je 10 ccm mit je 25 ccm $\frac{1}{40}$ -normalem Bromwasser (d. h. $\frac{1}{3}$ mehr, als erforderlich) bei 25° vermischt wurden. Zur Constanthaltung der Temperatur diente ein Thermostat, sowie zur Messung (von Zeit zu Zeit) des Broms Jodkalium nebst $\frac{1}{100}$ -normalem Natriumthiosulfat. Zu dem Zwecke wurde je 1 ccm der Flüssigkeit mittelst der letzteren Salze titriert und als Maß für das verbrauchte Brom die Thatsache berücksichtigt, wonach 1 ccm der unveränderten Bromlösung 5,357 ccm Thiosulfatlösung verbrauchen. Die Resultate, ausgedrückt in den

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 124.

Größen 5,357 — der thatsächlich erforderlichen Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfat — sind in nachstehender Tabelle enthalten.

Zeiten in Stunden	Salpeter- säure	Salzsäure	Schwefel- säure	Arsensäure	Monochlor- essigsäure	Weinsäure	Eisigsäure	Oxalsäure	Ameisen- säure	Bernstein- säure	Malonsäure
1	1,02	1,02	1,26	1,30	1,31	2,11	2,21	2,26	3,41	3,90	3,93
3	1,31	1,31	1,46	1,51	1,96	2,32	2,16	2,61	3,46	4,24	4,25
5	—	—	—	—	—	2,36	2,53	2,66	3,52	4,30	4,38
24	1,74	1,75	1,91	2,06	2,46	2,54	2,66	2,94	3,53	4,46	4,46
20	1,78	1,80	1,97	2,10	2,50	2,61	2,71	2,98	3,55	4,46	4,46
48	1,96	1,98	2,13	2,24	2,66	2,76	2,86	3,08	3,56	4,46	4,46
72	2,10	2,10	2,21	2,37	2,78	2,84	2,96	3,15	3,56	4,46	4,46
96	2,24	2,25	2,36	2,49	2,88	3,00	3,11	3,21	3,56	4,46	4,46
120	2,36	2,38	2,51	2,64	2,96	3,10	3,18	3,29	3,56	4,46	4,46
144	—	—	—	—	—	—	3,22	3,31	3,56	4,46	4,46
168	2,52	2,55	2,66	2,84	3,12	3,19	3,26	3,40	3,56	4,46	4,46
216	2,66	2,68	2,77	2,95	3,20	3,25	3,30	3,46	3,56	4,46	4,46
288	2,76	2,80	2,90	3,10	3,30	3,34	3,38	3,52	3,56	4,46	4,46
336	—	—	—	—	3,36	3,40	3,42	—	—	—	—
384	2,82	2,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Mit Ausnahme der vier letzten, in der Tabelle verzeichneten Säuren scheinen hiernach die *Affinitätscoefficienten* der mit Ammoniak verbundenen Säuren maßgebend für den Zersetzungsvorgang mit Brom zu sein; das heißt, je stärker die Säure ist, je fester sie also das Ammoniak gebunden enthält, um so langsamer wird dieses durch das Brom zersetzt. Bei den scheinbaren Ausnahmen (für Oxalsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure und Malonsäure) dürfte die Erklärung im Auftreten von Nebenreactionen zu suchen sein. Für malonsaures und bernsteinsaures Ammon erhält dies wirklich daraus, daß, während das Ammoniak dieser Salze höchstens 4,28 Brom verbrauchen könnte, dennoch thatsächlich 4,46 verbraucht sind. Bei Malonsäure und Bernsteinsäure beruht dies (wie aus dem Minus an entsprechender,

entstandener Bromwasserstoffsäure nachgewiesen wurde) auf der Bildung von Kohlenstoffbromiden, bei Oxalsäure und Aneisensäure auf der Bildung von Kohlenoxyd, welches sich als Kohlensäure zeigte, als Luft durch die Reactionsflüssigkeit gesogen wurde, welche danach mit Barytwasser eine starke Trübung gab.

Delauney¹⁾ hat ausgerechnet, dafs, wenn man als Einheit das Aequivalent des Wasserstoffs nimmt, man die Aequivalente der einfachen Körper (*Elemente*) darstellen kann durch den Ausdruck $N \sqrt[3]{5^2 - n^2}$, in welchem N und n ganze Zahlen sind, sowie n nur einen der fünf Werthe: 0, 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann. Er brachte demzufolge fast die Gesamtheit der Elemente in fünf Familien unter, deren erste für $n = 0$, die zweite für $n = 1$ u. s. w. bis $n = 4$ gilt, fand jedoch, dafs einige derselben zugleich in die erste und vierte, resp. erste und fünfte, resp. vierte und fünfte, resp. in die erste, vierte und fünfte Familie gehören, andere auch wieder mehreren Familien zugleich eingereiht werden müssen (?). Das Chlor macht jedoch eine Ausnahme von dieser Gesetzmässigkeit, da es in keine der obigen Familien paßt. — Naher auf den Inhalt dieser Speculation einzugehen, ist hier nicht zulässig.

Durch eine theoretische Speculation, die hier nicht näher ausgeführt werden kann, kam E. Allary²⁾ zu der Ueberzeugung, dafs das Chlor aus zwei elementaren Substanzen bestehe, von denen die eine das Atomgewicht 19,1, die andere 16,4 zeige. Die Grundlage Seiner Idee bildet die bekannte Isomorphie des Cyankaliums mit Chlorkalium, wonach à priori das Chlor als ein zusammengesetzter Körper erscheinen könnte. Da 19 das Atomgewicht des Fluors ist, so würde hiernach das Chlor als eine Sauerstoffverbindung des Fluors erscheinen.

Aus einer Arbeit von E. Rehküh³⁾ über die *elastische Nachwirkung* bei Silber, Gold, Glas, Kupfer und Platin, welche des Einzelnen hier nicht mitgetheilt werden kann, seien folgende Schlufsergebnisse hervorgehoben: 1) Die elastische Nachwirkung nimmt bei den genannten Metallen, sowie auch bei Glas mit

¹⁾ Compt. rend. 106. 1405. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 49. 865; 50. 49. —

³⁾ Ann. Phys. [2] 35. 476 bis 496.

wachsender Temperatur zu und läßt sich die Zunahme der Temperaturconstanten darstellen als eine Function der Temperatur (t) von der Form $c = v^2$, worin $\beta = a + b\gamma$ ist, sowie a , b und γ Constanten sind, die von der Beschaffenheit des betreffenden Metall- (oder Glas-)drahtes, besonders seiner Molekularstructur und dem Torsionscoefficienten der Substanz, abhängen.

2) Der Einfluß der Erschütterungen macht sich in erster Linie auf die Dauer und den Verlauf der Nachwirkung, weniger auf die anfängliche Größe derselben geltend. Gegen Regel 1) verstößt das von Weidmann¹⁾ gefundene Resultat, nach welchem beim Glase eine Zunahme der Temperatur die Abnahme der elastischen Nachwirkung zur Folge hat.

A. W. Rücker²⁾ hielt vor der Londoner Chemical Society einen Vortrag über *Molekularkräfte*, welcher, weil er fast ausschließlich Bekanntes bringt, hier im Auszuge nicht wiedergegeben werden kann.

M. Loeb³⁾ berichtete über den *Molekularzustand des gelösten Jods*. Die Untersuchungen wurden angesichts der Thatsache unternommen, daß die Lösungen des Jods in Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen einerseits (violett) wie in Alkohol, Aether andererseits (braun) verschiedene Farbe besitzen, wonach sich a priori annehmen ließe, daß der Körper mit verschiedenen großer Molekulardichte in den betreffenden Flüssigkeiten sich löse. Um dies zu prüfen, bediente Er sich eines (im Original durch Zeichnung erläuterten) Apparates, eines *Differentialmanometers*, in welchem die Unterschiede der Dampfdrucke der Lösungsmittel (Aether resp. Schwefelkohlenstoff) gegenüber denjenigen der Lösung derart gemessen wurden, daß, da Quecksilber ausgeschlossen war, gefärbtes Wasser zur Feststellung des Druckunterschiedes diente. Um dies ohne Versuchsfehler (Capillarität des Wassers u. s. w.) zu erreichen, war der Apparat derart construirt, daß aus zwei gleichen Flaschen, deren eine das zu zwei Spitzen ausgezogene Röhrchen mit der Lösung, das andere in

¹⁾ In der JB. f. 1886, 186 besprochenen Abhandlung. — ²⁾ Chem. Soc. J. 53, 222 bis 262; Chem. News 57, 96, 105, 114, 123, 136, 144, 155.

³⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 606.

reicher Art das Lösungsmittel enthielt, zwei rechtwinklig abwärts gebogene Glasröhren von genau gleicher Weite ragten, die dann mittelst eines T-Rohres vereinigt wurden und sodann (nunmehr ein Rohr) auf den Boden einer mit gefärbtem Wasser gefüllten Woulff'schen Flasche tauchten. Letztere communicirte mit einer Luftpumpe, durch welche die Luft im Apparate so weit verdünnt wurde, daß der Unterdruck den zu erwartenden höchsten Druck um weniges übertraf. Sodann läßt man mittelst des (verschließbaren) T-Rohres von dem Wasser in die Röhren treten, erwärmt die Flaschen im Thermostaten und zerbricht die dann befindlichen ausgezogenen Röhrechen durch Schütteln, nachdem zuvor die Verbindung der beiden Manometerrohre mittelst eines in der Nähe des T-Rohres angebrachten Quetschhahns aufgehoben war. Sind nunmehr Lösungsmittel und Lösung in den Dampfzustand übergegangen, so öffnet man den Hahn wieder vorsichtig und kann nun die Niveaudifferenz des Wasserstandes in den beiden Röhren feststellen. Diese, welche gleich der Dampfspannungsdifferenz ist, wird durch die Concentration des Jods im Lösungsmittel hervorgerufen. Um dieselbe zu berechnen, bediente er sich folgender Gleichungen: Bezeichnet a die eingewogene Menge des Lösungsmittels (in Gramm), b diejenige des Jods, f den (berechneten) Quecksilberdruck des Gases über der reinen Flüssigkeit, c die gefundene Dampfdruckerniedrigung (ausgedrückt in Millimetern Quecksilberhöhe), endlich g das Gewicht eines Cubikcentimeters Dampf bei 0° und 760 mm, so ist, wenn das Volum der Flasche 270 ccm beträgt, $a = [270 \cdot g \cdot (f - c)] / 760$ ($1 + \alpha t$) und somit $p = b \left[a - \frac{270 \cdot g \cdot (f - c)}{760(1 + \alpha t)} \right]$. Nach Raoult¹⁾ ist aber $M_1 = M_0 [p \cdot (f - c) / e]$, wenn M_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels, M_1 dasjenige des gelösten Körpers bedeutet. Mit Hilfe dieser Gleichungen wurde nun aus den (im Original tabellarisch zusammengestellten) Versuchsdaten im Mittel aus sämtlichen Versuchen gefunden: Für Jod in Schwefelkohlenstoff $M_1 = 303,25 \pm 5,10$, für Jod in Aether dagegen

¹⁾ Dieser JB.: weiter unten.

$M_1 = 507.2 \pm 10.5$. Da sich für J_2 $M_1 = 254$, für J_3 $M_1 = 381$ und endlich für J_4 $M_1 = 508$ berechnet, so darf 1) vor Allem angenommen werden, daß wirklich, der Voraussetzung gemäß, die violette Lösung des Jods dieses in einem anderen Molekularzustande enthält als die rothe; 2) mit Wahrscheinlichkeit, daß letztere Lösung das Jod als J_4 , erstere aber dasselbe als Mittelwerth zwischen J_2 und J_3 einschließt.

P. de Heen¹⁾ veröffentlichte eine Untersuchung über die *Molekulararbeit organischer Flüssigkeiten*, in welcher Er sich auf eine 1882 von Ihm²⁾ formulierte Gesetzmäßigkeit bezog, welche lautet: Für organische, einer gleichen homologen Reihe angehörige Flüssigkeiten ist die Molekulararbeit augenscheinlich constant. Bezeichnet man nämlich mit c die *specifische Wärme*, mit P das *Molekulargewicht*, mit n die Anzahl der Atome im Molekül, mit $2.4n$ die Quantität Wärme, die zum Wachsthum der Temperatur dieses Moleküls verwerthet wurde, und endlich mit T die Molekulararbeit, so hat man: $T = cP - 2.4n = \text{Const.}$ In folgender Tabelle sind die Werthe von T mit Hülfe der von Schiff³⁾, sowie von Bartoli und Stracciati⁴⁾ gegebenen Daten für die specifischen Wärmen der betreffenden Substanzen zusammengestellt.

Substanz	Formel	Sp. W. c	Mol.- Gew. P	$c \cdot P$	n	T
Oxalsäure-Aethyläther	$C_8H_{10}O_4$	0.450	146	65.70	20	17.7
Oxalsäure-Propyläther	$C_8H_{14}O_4$	0.4505	174	78.30	26	15.9
Oxalsäure-Isobutyläther	$C_{10}H_{18}O_4$	0.457	202	92.31	32	15.5
Oxalsäure-Isoamyläther	$C_{12}H_{22}O_4$	0.464	230	106.72	38	15.5
Malonsäure-Aethyläther	$C_7H_{12}O_4$	0.4496	160	72.0	23	16.8
Malonsäure-Propyläther	$C_9H_{16}O_4$	0.4526	188	85.16	29	15.5

¹⁾ Belg. Acad. Bull. [3] 15, 165. — ²⁾ Essai de physique comparée, in den JB. nicht übergegangen. — ³⁾ JB. f. 1887, 214. — ⁴⁾ JB. f. 1885 680 f.

Substanz	Formel	Sp. W. c	Mol.- Gew. P	c. P	n	T	T Mittel
Äthyläther . . .	$C_4H_{10}O$	0,4704	74	81,84	26	19,41	
Propyläther . . .	$C_5H_{12}O$	0,4676	102	94,46	32	17,65	
Isobutyläther . .	$C_5H_{12}O$	0,4721	102	108,56	38	17,86	
Amyläther . . .	$C_7H_{16}O$	0,4784	128	123,43	44	17,88	
							18,07
Allyläther	$C_5H_8O_2$	0,4695	100	46,95	15	10,95	
Äthyläther	$C_6H_{10}O_2$	0,473	114	53,92	18	10,72	
Äthyläther	$C_7H_{12}O_2$	0,469	128	60,03	21	10,00	
Äthyläther	$C_7H_{12}O_2$	0,472	128	60,41	21	10,37	
Äthyläther	$C_8H_{14}O_2$	0,474	142	67,31	24	9,71	
							10,35
Äthyläther	C_3H_7ClO	0,394	92,5	36,43	10	12,43	
Äthyläther	C_4H_7ClO	0,407	106,5	43,34	13	12,14	
Äthyläther	C_5H_9ClO	0,422	120,5	50,85	16	12,45	
							12,34
Äthyläther	$C_3H_7Cl_2O$	0,322	127	40,89	10	16,89	
Äthyläther	$C_4H_9Cl_2O$	0,338	141	47,66	13	16,46	
Äthyläther	$C_5H_9Cl_2O$	0,351	155	54,40	16	16,00	
							16,45
Äthyläther	$C_3H_7Cl_3O$	0,277	161,5	44,73	10	20,73	
Äthyläther	$C_4H_9Cl_3O$	0,296	175,5	51,94	13	20,74	
Äthyläther	$C_5H_7Cl_3O$	0,307	189,5	57,18	16	18,78	
							20,08
Kohlenwasserstoffe . .	$C_{15}H_{32}$	0,499	212	106,0	47	— 6,8	
	$C_{14}H_{30}$	0,499	198	99,0	44	— 6,6	
	$C_{13}H_{28}$	0,498	184	91,6	41	— 6,8	
	$C_{12}H_{26}$	0,506	170	86,0	38	— 5,2	
	$C_{11}H_{24}$	0,508	156	78,5	35	— 5,5	
	$C_{10}H_{22}$	0,505	142	71,7	32	— 5,1	
	C_9H_{20}	0,501	128	64,1	29	— 5,5	
	C_8H_{18}	0,511	114	58,3	26	— 4,2	
	C_7H_{16}	0,487	100	48,7	23	— 6,5	
	C_6H_{14}	0,504	86	43,3	20	— 4,7	
							— 5,59

Eigenthümlicher Weise ist also hiernach die Molekulararbeit bei den *Kohlenwasserstoffen* negativ, eine Thatsache, welcher zufolge man gleichfalls den *Ausdehnungscoefficienten* ihres Moleküls negativ zu setzen hätte.

Eine sehr lesenswerthe Abhandlung über die *Valenz*, von Allen des *Kohlenstoffatoms*, von V. Meyer und E. Riecke¹⁾ kann im Auszuge hier des Eingehenden nicht wiedergegeben werden. Dieselbe stellt für die Valenz die Hypothese auf, sie sei bedingt durch das Vorhandensein zweier entgegengesetzter elektrischer Pole, welche ihren Sitz in der kugelförmig gedachten Aetherhülle eines nicht minder kugelförmig gedachten Atoms haben. Ein Kohlenstoffatom mit vier Valenzen würde also vier derartiger Dipole besitzen, welche unter dem Einflusse chemischer Agentien frei drehbar um ihre Mittelpunkte wären. Da nun die mit gleichartiger Elektrizität behafteten Pole sich abstoßen, so soll es sich erklären, weshalb die Valenzen eines isolirten Kohlenwasserstoffatoms möglichst weit räumlich von einander abstehen müssen, mithin also innerhalb der Aetherhülle, worin sie ihren Sitz haben, die Ecken eines (gedachten) regulären Tetraeders ausfüllen werden. Hiermit soll aber nicht die Vorstellung verknüpft sein, daß diese Gleichgewichtslage unverrückbar sei, vielmehr werden die Valenzen frei beweglich in der Aetherhülle angenommen, wodurch sie also aus der normalen Lage durch Einflüsse von außen jederzeit abgelenkt werden können. — Anschliessend an diese elektrochemische Hypothese nach Schweigger in modernisirter Auflage (F.) wird von Ihnen die Constitution der *Benzildioxime*²⁾ erörtert.

In einem Aufsatze über *Valenz* erörterte H. E. Armstrong³⁾ die bekannten Thatsachen für und wider die Annahme von *Molekülverbindungen*, resp. die Drei- oder Fünfwerthigkeit von *Stickstoff* und *Phosphor*. Zur Erklärung derartiger Anomalien wie zum Beispiel der Existenz der stabilen „Molekülverbindung“ Tetramethylammoniumjodid und der unbeständigen „Structurverbindung“ Chlorstickstoff u. s. w. machte Er die Annahme

¹⁾ Ber. 1888. 946 bis 956. — ²⁾ Dieser JB. S. 88. — ³⁾ Phil. Mag. [5] 25, 21 bis 30.

einer „rückständigen Affinität“ (residual affinity), einer Affinität, welche außerhalb der Wirkungssphäre des Moleküls bleibt, also disponibel ist, während die Hauptmasse der Affinitäten sich gegenseitig durchdringt. Auf die Weise erklärt Er unter Anderem auch die Existenz chlorwasserstoffsaurer Salze von *Aminen*, bei Annahme der Dreiwerthigkeit des Stickstoffs, die Existenz von *Bleisuperoxyd* bei Annahme der Zweiwerthigkeit des Bleies, von *Tellurtrichlorid*, ebenfalls unter der Voraussetzung der Zweiwerthigkeit des Tellurs; Er weist mit Recht darauf hin, daß wesentlich die graphischen Symbole es gewesen sind, welche die Hypothesen der Vierwerthigkeit der Valenzen, der ausschließlichen Behauptung von Structurverbindungen u. s. w. ins Leben gebracht haben.

J. F. Heyes¹⁾ führte in einem Aufsätze über Structur- und Molekülverbindungen aus, daß es Verbindungen gäbe, in welchen der *Sauerstoff* als *vierwerthig* erscheine. Da allgemein die *Valenz* berechnet werden müsse als der Quotient aus Atomgewicht durch das Äquivalentgewicht, letzteres aber veränderlich sei, während das Atomgewicht im Gegentheil eine unveränderliche GröÙe darstelle, so müsse aus diesem Grunde schon die Valenz veränderlich sein. Ist dies aber der Fall, so könnte das *Wasserstoffsuperoxyd*, welches mit dem *Baryumsuperoxyd* die größte chemische Ähnlichkeit zeigt, besser geschrieben werden $(\text{H}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{H})=\text{O}$, resp. die letztere $\text{BaO}=\text{O}$, als in gewöhnlicher Art $\text{HO}-\text{OH}$, weil das eine Atom Sauerstoff in diesen und ähnlichen Verbindungen leichter als das andere abzuspalten sei. In analoger Weise werde dann auch *Mangan-* resp. *Bleisuperoxyd* constituirt gedacht werden müssen, welche nicht minder leicht und namentlich gegenüber den fester constituirten Substanzen, als Zinnoxid und Arsensäure, eins ihrer Sauerstoffatome abgeben. So würde ferner durch diese Hypothese die Existenz von *Silberoxydul*, $\text{Ag}_2\equiv\text{O}$, von *Silbersuperoxyd*, $(\text{Ag}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{Ag})=\text{O}$, von *Quecksilberoxydul*, $\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}$, und *Kupferoxydul*, $\text{Cu}=\text{O}=\text{Cu}$, mittelst der angegebenen Schemata erklärt werden können. Die blaue, auf frischer Schnittfläche von *Kalium* an der Luft entstehende Oxydschicht dürfte

¹⁾ Phil. Mag. [6] 25, 221 bis 237.

entsprechend gemäß der Formel $K_4 \equiv O$ zusammengesetzt sein. In analoger Weise erklärte Er die sonst als *Molekülverbindungen* angesehenen, beständigen Körper der organischen Chemie, z. B. die *Essigsäure-Molekül*, $C_4H_4O_4 = (CH_3-CO^O-OH)-(CH_3-CO^O-OH)$ die *Chlorwasserstoffverbindung* des *Methyläthers*, $(CH_3)_2O \cdot HCl = (CH_3)_2O = (H, Cl)$. Auch die Verbindungen der *Metalloryde* mit einander, als $K_2O \cdot ZnO = K_2 = O - O - Zn$ u. s. w., wie nicht minder die Existenz von *Hydraten*, ja selbst die Constitution von *Kohlenoryd* $= C \equiv O$ und mehreres andere wurde von Ihm durch die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs erklärt.

Zu einer an Obiges sich anschließenden Abhandlung über *Valenz, Werth (Validity) und rückständige Affinität* (residual affinity²⁾) erörterte Derselbe³⁾ hauptsächlich Fragen über den Wechsel der Valenz und Dahingehöriges. Er ist der Meinung, daß z. B. die Halogene (*Chlor, Jod*) sowohl ein- als auch dreiwertig, der *Sauerstoff* (siehe oben) sowie *Tellur* nicht nur zweier-, sondern auch vierwertig, wie nicht minder das *Platin* zweier- und vierwertig fungiren können u. s. w. Allgemein ist Er ferner nicht geneigt, *Molekülverbindungen* anzuerkennen und anstatt z. B. *Aluminiumchlorid* als Derivat des vierwertigen Aluminiums anzusehen, construirt Er es ringförmig nach dem Schema $Al \begin{array}{c} \diagup Cl = Cl \diagdown \\ | \\ Cl = Cl \\ \diagdown Cl = Cl \diagup \end{array} Al$. Im Uebrigen ist Er der Meinung, daß der chemische Werth eine Function der Temperatur sei, weshalb z. B. *Platin* in der Hitze zweier-, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen vierwertig erscheine. Näher kann auf den Inhalt dieser sehr hypothetischen Abhandlung nicht eingegangen werden.

Auch R. Meldola⁴⁾ brach eine Lanze für die Mehrwertigkeit des *Sauerstoffs*, die Er aus dem Studium der α - und β -*Annaphthol*- resp. -*naphthalinderivate*⁵⁾ ableitete. Ohne auf die in seiner Abhandlung discutirten Structurformeln der Azo-, Amido-

¹⁾ Chlorwasserstoffsäure-Methyläther, Friedel, JB. f. 1875, 253.

²⁾ Dieser JB., S. 79. — ³⁾ Phil. Mag. [5] 25, 297 bis 311. — ⁴⁾ Phil. Mag. [5] 26, 403 bis 413. — ⁵⁾ Vgl. Meldola, JB. f. 1883, 777 ff.; f. 1884, 8 und 822 ff.

aus- und Azimidoverbindungen der Naphtylamine und Naphtole über eingehen zu können, sei hier nur erwähnt, daß Er sämtliche Beziehungen des *Benzolazo-β-naphtylamins*¹⁾ zu analogen Verbindungen und dessen Umsetzungsproducten ausdrücken zu können glaubt durch die Formel $C_{10}H_6[-\overline{N-N(C_6H_5)-N(H_2)}-]$, in welcher also zwei dreiwertige und ein fünfwerthiges Stickstoffatom „ringförmig“ mit einander verknüpft sind. Da nun mit diesem Körper das *Benzolazo-β-naphtol*²⁾ durchaus analog constitution betrachtet werden kann, so würde für letzteres die Formel $C_{10}H_6[-\overline{N-N(C_6H_5)-O(H)}-]$, also die *Vierwerthigkeit* des Sauerstoffs folgen. — Auch Er sieht ferner wie Heyes (oben) die *Chlorwasserstoffverbindung* des *Methyloxyds*³⁾ nicht als eine Molekülverbindung, sondern als eine Strukturverbindung des Schema's $(CH_3)_2=O(H,Cl)$ resp. $(CH_3)_2=O=Cl-H$ an, nach welchem letzteren auch das *Chlor* die höhere Valenz = 3 besäße. — Die *Flavoxidine*⁴⁾ führt Er, in Uebereinstimmung mit Obigem, auf die Typen $X=[-\overline{N-N(Y)-N(H_2)}-]$ und $X=[-\overline{N-N(Y)-O(H)}-]$ oder $X=[-N-N(Y)-N(H_2)-]$ und $X=[-N-N(Y)-O(H)-]$ zurück. Ueberhaupt ist Er der Meinung, daß in Kurzem der Lehre von der *Valenz* eine größere Ausdehnung zu geben, resp. ihr eine erweiterte Anschauung zu Grunde zu legen sei.

R. Nasini und A. Scala⁵⁾ veröffentlichten gegenüber den Resultaten, welche Klinger und Maafsen⁶⁾ für die *Valenz* des *Schwefels* bei ihren Untersuchungen über die *Sulfurverbindungen* erhalten hatten, eine Arbeit, in welcher Sie zur Ueberzeugung kamen, daß die von Letzteren gezogenen Schlüsse nicht zutreffend seien. Sie wiederholten in Folge dessen die auch von Jenen nachgearbeiteten Versuche von Krüger⁷⁾ und fanden Sie im Gegensatz zu Denselben, daß allerdings zwei verschiedene *Chloroplatinats* der Formel $2(C_2H_5)_2CH_3S.Cl.PtCl_4$ existiren, welche Existenz auf die *Ungleichwerthigkeit* der vier Valenzen

¹⁾ *Benzoldiazo-β-naphtylamin*, JB. f. 1885, 1039 (Lawson). — ²⁾ Zincke und Bindewald, JB. f. 1884, 873; auch Liebermann, JB. f. 1883, 794. — ³⁾ JB. f. 1883, 762; auch JB. f. 1884, 816 (Flavoxidine). — ⁴⁾ Gazz. chim. ital. 13 62. — ⁵⁾ JB. f. 1887, 1272 ff. — ⁶⁾ JB. f. 1876, 323 f.

des Schwefels hinweist. Sie bereiteten diese Salze nach der Vorschrift von Krüger; das eine derselben, von Letztem *Diäthylmethylsulfidplatinchlorid* genannt, krystallisirt wirklich und zwar nach den unten stehenden Messungen von G. la Valle regulär (monometrisch), während das *Aethylmethyläthylsulfidplatinchlorid* dagegen (wie früher schon gefunden) nach demselben monokline Form zeigte. Auch wurde niemals eine Umwandlung des einen Salzes in das andere wahrgenommen, selbst wenn die Krystallisationen bei erheblich wechselnder Concentration oder Temperatur vorgenommen wurden. Im Uebrigen fanden Sie freilich die Schmelzpunkte der Chloroplatinate verschieden von den Krüger'schen (l. c.) Angaben, nämlich diejenigen des Diäthylmethylsulfidsalzes bei 205° , sowie den des Aethylmethyläthylsulfidsalzes bei 211 bis 212° (Krüger für resp. 214° und 186° !); constatirten aber dennoch, Diesem gemäß dass beide Körper beim Schmelzpunkt sich zersetzten, weshalb Sie der Verschiedenheit der Schmelzpunkte keinen grossen Werth beimessen. — La Valle fand folgende Daten¹⁾: 1) Aethylmethyläthylsulfidplatinchlorid. Krystallsystem monoklin; $a:b:c = 1,15113:1:0,794745$; $\beta = 49^{\circ}17'56''$. Beobachtete Formen: (110) , $(\bar{1}11)$, (001) , (010) ; Combinationen: $(110)(\bar{1}11)(001)$, $(110)(\bar{1}11)(001)(010)$. Gemessene Winkel: $(001):(110) = 60^{\circ}34'20''$, $(\bar{1}11):(001) = 55^{\circ}26'20''$, $(110):(\bar{1}10) = 82^{\circ}13'20''$. Eine Auslöschungsrichtung auf die Symmetrieebene ist fast normal zur Kante (001) , die spitze Bissectrix fast normal zu (110) . Dispersion horizontal. Es sind dick-tafelartige Krystalle, an zwei parallelen Seiten des verticalen Prisma's ausgebildet und zugleich verlängert in der Richtung der Kanten, welche die Basis bilden. 2) Diäthylmethylsulfidplatinchlorid. Krystallsystem regulär. Combinationen: $(100)(111)$. Gemessene Winkel: $(111):(001) = 54^{\circ}52'$, $(001):(100) = 90^{\circ}$, $(111):(1\bar{1}1) = 70^{\circ}32'$. — Nasini und Scala sind im Uebrigen der Meinung, dass die Bestätigung der Krüger'schen Resultate nicht etwa in dem Sinne aufzufassen wäre, als ob man es mit v

¹⁾ Vgl. Laird, JB. 1. 1887, 1273.

verschiedenen Molekulargruppierungen von Verbindungen des zweiwerthigen Schwefels zu thun hätte. Die Beständigkeit der in Rede stehenden Sulfinverbindungen und namentlich der Platinreihe weist Sie im Gegentheil auf die constante *Vierwerthigkeit* des Schwefels hin.

R. Lorenz¹⁾ veröffentlichte eine Arbeit über die *Valenz* des Bors. Er wiederholte zuerst die Versuche von Conneler²⁾ über *Boroxchlorid*, BOCl_2 , nach welchen das Bor fünfwerthig erscheint. Um zu dem Ende völlig wasserfreies *Borsäureanhydrid* sich zu verschaffen, erhitzte Er Borsäure, die schon vorher geschmolzen war, in einem Platintiegel innerhalb eines hessischen Bogels, der mit gebrannter Magnesia gefüllt war, im Kohlenfeuer zur Weisgluth. Man erhält ein homogenes Glas, das vor dem Gebläse erweicht und danach ausgegossen werden kann. Als Borsäure selbst nicht durch Zerreiben in einem heißen Mörser, liefs sich das so bereitete, wirklich wasserfreie Anhydrid nicht wasserfrei aufbewahren, da es in Folge seiner grossen Hygroskopicität schon kurz nach der Ueberführung in ein trockenes Gefäß sich wasserhaltig erwies; es wurde deshalb, um ohne vorhergehendes Waschen ein möglichst inniges Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohle zu erhalten, mit letzterer Borsäure in berechneter Quantität gemischt, im Platintiegel über dem Gebläse entwässert, danach rasch in Stücke geklopft und unter den Exsiccator gestellt. Zur Einwirkung von Chlor auf dieses Gemisch verwendete Er ein Glasrohr, in welchem zunächst die Borsäurekohle zum ruhigen Fluß geschmolzen wurde. In der mit Schnee und Kochsalz abzukühlenden Vorlage condensirt sich, zweckmäfsig ein langsam geleitetem Gasstrom, eine gelbliche bis braune Flüssigkeit, die stark raucht und welche aus dem Wasserbade wie sie aus einem trockenen Kölbchen zu destilliren ist. Hierbei ergab sich, dafs das Product kein Boroxchlorid enthielt, resp. sich dieses daraus nicht gewinnen liefs. Es destillirte reines Borchlorid, mit wenig Chlor gemengt, während im Kölbchen wesentlich Borsäureanhydrid neben Spuren von Perchlorbenzol

¹⁾ Ann. Chem. 247, 226 bis 251. — ²⁾ JB. f. 1878, 230.

hinterblieb, welches letztere sich aus dem Gemisch heraus separiren liefs. Die Menge des Rückstandes, zusammen mit derjenigen des Borchlorids, zeigte, dafs das Gesamtproduct ein aus Bor, Sauerstoff und Chlor bestehender Körper war, der etwa nach der Formel $B_4O_{11}Cl_2$ zusammengesetzt sein konnte. — Auch das vermeintliche Boroxychlorid aus Borsäureanhydrid und Borchlorid¹⁾ darzustellen, gelang nicht. Es wurde hierdurch ein Product erhalten, aus welchem gleichfalls Borchlorid abdestillirt werden konnte und das wesentlich nach der Formel $2BCl_3 \cdot 7B_2O_3$ zusammengesetzt erschien. Hiernach existirt weder ein Borchlorid der Formel $BOCl_2$ (Councler) noch $BOCl$ (Gustavson), wonach vor Allem also die Fünfwerthigkeit des Bors zurückgewiesen werden mufste. — Endlich hat Lorenz noch Versuche über die Existenz von Borwasserstoff ausgeführt. Er bestätigte diesbezüglich die Beobachtungen von Reinitzer²⁾, dafs das aus Borsäure durch Kalium oder Natrium erhaltene amorphe Borwasserstoffhaltig ist, resp. die Wasserstoffverbindung des Bors ein fester Körper. Der Wasserstoffgehalt desselben wurde durch Glühen im Kohlensäurestrom erkannt, wobei 2 bis 3 Proc. Wasserstoff entwichen. Hierbei machte Er ausserdem die Beobachtung, dafs das Bor im amorphen Zustande die Eigenschaft besitzt, Kohlensäure zu reduciren.

W. Ostwald³⁾ hat den aus früheren⁴⁾ Untersuchungen hervorgehende Wahrscheinlichkeit sich ergebenden Satz, dafs die Basicität einer Säure proportional ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei gleichbleibender Aenderung der Verdünnung ist, weiter verfolgt. Er untersuchte diesmal die Natriumsalze folgender Säuren: Nicotinsäure (β -Pyridincarbonsäure), Chinolinsäure (α - β -Pyridindicarbonsäure), Phenylpyridindicarbonsäure, Pyridintricarbonsäuren ($COOH = 1, 2, 3$ und $1, 2, 4$), Methylpyridintricarbonsäure ($COOH = 1, 2, 4$; $CH_3 = 3$), Pseudoaconitsäure, Pyridintetracarbonsäure ($COOH = 1, 2, 3, 4$), Propargylentetracarbonsäure und endlich Pyridinpentacarbonsäure. Die Verdünnungen schwankten in den Grenzen zwischen

¹⁾ Vgl. Gustavson, JB. f. 1870, 285 ($BOCl$). — ²⁾ JB. f. 1881, 1176.

³⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2. 901. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 310 (Ostwald 312 (Walden)).

und 1024 und betrug der Unterschied Δ der Leitfähigkeit im Mittel für die einbasische Säure = 10,4; für zweibasische Säuren = 19,0 (Mittel der obigen Reihenfolge der Säuren nach aus 19,8 und 18,1) = $2 \times 9,5$; für dreibasische = 30,2 (Mittel aus 31,0, 204. 30,8 und 29,6) = $3 \times 10,1$; für vierbasische = 41,1 (Mittel aus 40,4 und 41,8) = $4 \times 10,3$ und endlich für die fünfbasische Säure = 50 = $5 \times 10,0$. Es scheint mithin die Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei verschiedenen Verdünnungen ein sicheres Mittel zu sein, die Basicität einer Säure (NB. einer genügend starken, durch Wasser nicht zersetzbaren) zu erkennen.

In einer neueren Mittheilung¹⁾ über die *Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten* zeigte L. Henry²⁾ lediglich an, daß er mit neuen, dahin gehörigen Experimentaluntersuchungen beschäftigt sei.

J. A. Groshans³⁾ veröffentlichte eine Abhandlung über die Prout'sche Hypothese, in welcher er zum Schlusse kam, daß, wenn z. B. die Molekulargewichte von Aethyläther und Propionsäure mit den entsprechenden Molekulargewichten (C = 11,97; O = 15,96; H = 1) 73,84 und 73,83 als identisch betrachtet wurden (= 74), man demgemäß schreiben könnte $C + 4 = O$ = 16, resp. $4C = 3O$ aus diesen und ähnlichen Ableitungen; demgemäß Kohlenstoff und Sauerstoff als ganze Zahlen zu nehmen seien. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, mithin die größte Anzahl der organischen Verbindungen, würden daher wenigstens die Prout'sche Hypothese realisiren.

Die Definition von *chemischem Atom* (resp. chemischem *Element*) nach A. Grünwald⁴⁾ als einen Complex zahlreicher, beweglicher Theilchen, die jedoch durch chemische Kräfte nicht aus einander gerissen werden können, ist auch in ein anderes Journal⁵⁾ übergegangen.

A. Häusler⁶⁾ zufolge läßt sich nachweisen, daß, wenn man

¹⁾ Vel JB. f. 1886, 34. — ²⁾ Belg. Acad. Bull. [3] 15, 333. — ³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 358 bis 364. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 344; siehe auch das daselbst citirte Original (Monatsh. Chem.), sowie Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96 115x. — ⁵⁾ Chem. News 58, 309. — ⁶⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 619.

den *Atomen* eine rotirende Bewegung um eine durch ihren Mittelpunkt gehende Axe zuschreiben darf, man unter gewissen Voraussetzungen nicht minder annehmen kann, es werde hierdurch ein jedes Atom zu einem Centrum zweier Kräfteactionen, die zwar gleich, aber entgegengesetzt gerichtet sind. Diese letzteren bilden mithin die mechanischen Grundlagen der anziehenden und abstofsenden *Molekularkräfte*. Ueber die *Atome* selbst entwickelte Er dann eine Theorie, die im Allgemeinen wohl mit der ursprünglichen (Dalton'schen), sowie mit derjenigen Lehre, wie sie sich hieraus im Laufe der Zeit entwickelt hat, identificirt werden könnte. Indeß definierte Er den Begriff der *Kraft* mittelst folgender drei Postulate, von denen 3) und vielleicht auch 1) sich nicht völlig in die herrschenden Anschauungen einreihen dürften: 1) Kraft existirt nur in Verbindung mit Materie; 2) die Summe der im Universum vorhandenen Kraft bildet ein unzerstörbares Ganzes, welches weder vermehrt noch vermindert werden kann; 3) es giebt nur eine Art von Kraft; ihre Wirkung kann nur in geradlinig fortschreitender Bewegung bestehen, deren Geschwindigkeit direct proportional ist der Gröfse der mit einer Materie verbundenen Kraft und umgekehrt proportional dem Producte aus Quantität und *Masse* der die Kraft aufnehmenden Materie. Aus diesen und anderen hieraus fließenden Hypothesen folgerte Er u. A. dann auch, dafs aus den in die Verlängerung der Rotationsaxe fallenden Richtungen eine nach dem Mittelpunkte des Atoms hinwirkende Kraft (Anziehung), dagegen eine von dem Mittelpunkte desselben aus wegwirkende Kraft (Abstofsung) nach allen mit der Rotationsaxe rechte Winkel bildenden Richtungen zur Entstehung gelangt.

A. Michael¹⁾ gab eine eingehende Kritik der Hypothese von Wislicenus²⁾ resp. van't Hoff³⁾ über die räumliche *Lagerung der Atome* im Molekül, an der Hand experimenteller Thatsachen. Er zeigte an einer Reihe von Beispielen, nämlich der isomeren *Monochlor-* und *Monobromcrotonsäuren*, der Sub-

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 38. 6 bis 39. — ²⁾ JB. f. 1886, 35. — ³⁾ JB. f. 1875, 9.

stitutionsproducte der *Zimmtsäuren*, der *Cumar-* und *Cumarin-säure*, der *Lactone*, der *Fumar-* und *Maleinsäure*, sowie ihrer Substitutionsproducte, daß entweder diese Isomerien sich ebenso gut nach den alten Structurlehren deuten lassen, oder auch, daß nichts Bestimmtes über die angebliche „Lagerung“ erfahren wird, oder endlich, daß die Hypothese gar nichts über die wirkliche Configuration des betreffenden Gebildes aussagt. Auch führte Er aus, daß eine Reihe unwahrscheinlicher Annahmen gemacht werden müßten, um einige Isomeriefälle der Wislicenus-van't Hoff'schen Hypothese zu subordiniren.

Gegenüber der Forderung von Lossen¹⁾, vor der Frage nach der „Lagerung der Atome im Raume“ diejenige nach der Lagerung der *Affinitätseinheiten* im Raume zu erörtern, hebt J. Wislicenus²⁾ mit Recht hervor, daß Vorstellungen über die Gestalt der Atome und die Lage ihrer chemischen Wirkungssphären heute noch sehr unbestimmt seien (und wahrscheinlich auch ewig bleiben werden; *F.*). Dagegen erkennt Er die andere Forderung Lossen's an, Configurationen der elementaren Atome in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen und nicht mehr (woraus das Wort und der Begriff entstand) dieselben als materielle Punkte zu betrachten. „Man wird nicht umhin können“, so führt Er aus, „sie (die Atome) als räumliche Gebilde sich vorzustellen und den Sitz der chemischen Wirkungseinheiten bei den mehrwerthigen Elementaratomen in verschiedene Gegenden dieser räumlichen Gebilde zu verlegen.“ Wenn nun aber (wie Wislicenus selbst einräumt), die „Dinge, mit denen wir Chemiker operiren“, Moleküle und nicht Atome sind, so dürften auch wohl Hypothesen über Gestalt u. s. w. der letzteren a priori als ausgeschlossen zu betrachten sein. Denn es würden sich aus den Begriffen: Krystallmolekül, Molekül, Atom mit Gestalt und räumlich entfernten Attractionscentren, sowie eigentliches Atom (materieller Punkt) soviel Neben- und Abwege ergeben, daß der gerade Pfad der Erkenntniß an der Hand unserer altbewährten atomistischen Hypothese nicht mehr zu erkennen wäre (*F.*).

¹⁾ In der JB. f. 1897, 4 erwähnten Abhandlung. — ²⁾ Ber. 1888, 581.

K. Auwers und V. Meyer¹⁾ haben sich mit der experimentellen Lösung der Frage befaßt, ob nicht die *van't Hoff-Wislicenus'sche Hypothese*²⁾ derart zu erweitern wäre, daß Körper, die aus zwei (Haupt-)Kohlenstoffatomen bestehen, von welchen ein jedes mit einer Valenz an das andere, mit den drei übrigen Valenzen aber, statt an verschiedene, vielmehr an gleichartige Atomcomplexe (Radicalen) gebunden sind; daß solche Körper nicht minder wie die mit „asymmetrischen“ Kohlenstoffatomen behafteten in verschiedenen (structuridentischen) Modificationen existiren können. Ist die Existenz solcher Isomeren nachzuweisen, so ist nach Ihnen „damit bewiesen, daß außer der von van't Hoff und Wislicenus angenommenen, freie, d. h. auch entgegengesetzte Rotation gestattenden Verkettung einfach gebundener Kohlenstoffatome noch eine zweite Art der einfachen Bindung existirt, bei welcher jene freie Beweglichkeit aufgehoben und eine Rotation der beiden Kohlenstoffatome um eine gemeinsame Axe in verschiedenartigem Sinne nicht mehr möglich ist“. Sie fanden nun diesbezüglich, daß zwei isomere *Dioxime des Benzyls* der Formel $C_6H_5 \cdot C(NOII) \cdot C(NOII) \cdot C_6H_5$ existiren, somit die Existenz derselben „eine Abweichung von dem Satze statuirt, daß bei Configurationen mit zwei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen nur dann Isomerie möglich ist, wenn dieselben durch freie Rotation um die in der Richtung der verbindenden Affinität liegende Axe nicht in identische Lagen gebracht werden können“. Ohne Configuration, mithin einfacher, würde aber die Isomerie derartiger Verbindungen durch Annahme der *Ungleichwerthigkeit der Kohlenstoffvalenzen*³⁾ zu erklären sein (F'). — Die isomeren *Benzildioxime* wurden auf folgende Art gewonnen. Man löst Benzil in wenig heißem Methylalkohol auf, fügt etwas mehr als die zur Bildung eines Dioxims notwendige Menge von chlorwasserstoffsäurem Hydroxylamin nebst ein paar Tropfen Salzsäure hinzu und digerirt 1 bis 1½ Stunden lang auf dem Wasserbade, wonach die Ausscheidung des *α-Benzil-*

¹⁾ Ber. 1888, 784 bis 817; siehe auch die Berichtigung daselbst, S. 1208. — ²⁾ JB. f. 1875, 9; f. 1886, 35. — ³⁾ Fittica, JB. f. 1878, 382.

isomeres ¹⁾ in Form eines schweren, weissen, krystallinischen Pulvers beginnt, welches zur Reinigung nur mit Alkohol (in welchem es fast unloslich ist) ausgekocht und ausgewaschen zu werden braucht. Zur völligen Abscheidung dieses Körpers ist indess längere Zeit hindurch zu digeriren, derart, dass alle zwei Stunden die entstandene Menge desselben abfiltrirt und das Filtrat mit einem kleinen Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat wiederum filtrirt wird. Dampft man sodann, wenn nur noch wenig mehr von diesem Körper zur Abscheidung kommt, die Mutterlaugearker ein, so scheidet sich das *Isomere* (β -Benzildiorim) in Form einer in Alkohol erheblich leichter löslichen Verbindung ab, die bereits von Goldschmidt ²⁾ beobachtet wurde. Um dieselbe von Nebenproducten (hauptsächlich etwas Monoxim) zu trennen, resp. zu reinigen, digerirt man das Rohproduct, nachdem es einmal umkrystallisirt worden war, einige Zeit mit Alkohol und überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und krystallisirt von Neuem aus wenig heissem, starkem Alkohol um, wonach sich aus dem Filtrat reines β -Dioxim ausscheidet (Ausbeute 6 Proc. α -Dioxim und 10 Proc. β -Dioxim). Zweckmässig lässt sich auch das α -Derivat in das Isomere dadurch verwandeln, dass man dasselbe mit 3 Thln. Alkohol mehrere Stunden lang im Jahre auf 170 bis 190° erhitzt; man erhält dann fast quantitative Abenden an β -Diorim. Dem früher hierüber Mitgetheilten ist anzuzufügen resp. zu berichtigen, dass dieser bei 206 bis 207° schmelzende Körper in heissem Wasser etwas, in Aether und Essig leicht, ziemlich in Alkohol löslich ist. Von letzterem lösen 10000 Thle. bei 17° 1526 Thle. β -Dioxim. Das α -Dioxim (Schmelzpunkt 237°, unter Zersetzung) ist in Wasser nicht, fast nicht in Eisessig, Aether und Alkohol löslich. 10000 Thle. des letzteren lösen bei 17° 5 Thle. der Verbindung. Die β -Verbindung ist die stabilere Form, in welche sich das α -Dioxim, wie oben angegeben, verwandeln lässt, während die umgekehrte Reaction nicht gelingt. Neben der durch Alkohol auszuführenden

¹⁾ *Diphenylglyoxim*, JB. f. 1883, 988 f. — ²⁾ *β -Diphenylglyoxim*, JB. f. 1883, 989.

Umwandlung läßt sich dieselbe auch durch Erhitzen des α -Dioxims mit Wasser auf 200°, durch Acetylchlorid beim Zusammenbringen in gewöhnlicher Temperatur und Kochen (nach einigen Stunden) mit verdünnter, wässriger Natronlauge, sowie endlich durch Einleiten von trockener Salzsäure in den mit Eisessig (10 Thln.) und Acetanhydrid (2 Thln.) übergossenen Körper (so lange, bis das Oxim in Lösung gegangen) bewirken. Diese letztere wird danach bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, und erfolgt die Abscheidung des β -Dioxims aus derselben sodann in einem bis zwei Tagen. — Zur Erörterung der Constitution dieser Isomeren ist zunächst noch zu merken, daß beide durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre fast quantitativ in *Benzil* neben salzsaurem Hydroxylamin gespalten werden, jedoch in verschieden großer Zeitdauer, da 0,3 g des α -Dioxims derart in 9 bis 10 Stunden völlig, die gleiche Menge des β -Dioxims aber selbst nach 12 Stunden noch nicht gänzlich zersetzt war. Hiernach enthalten beide Isomere den Benzilrest $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$. Um ferner zu prüfen, ob neben der Isonitroso- auch eine wahre Nitrosogruppe in dem einen dieser Körper vorkomme, so wurden, nachdem zuerst mit Methyljodid und Alkali *ätherartige* Verbindungen daraus dargestellt waren (von denen die α -Verbindung bei 163°, die β -Verbindung zwischen 120 und 130° schmolz), Acetylgruppen in die Oxime eingeführt. α -Diacetyldiphenylglyoxim, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$, entsteht durch Kochen des α -Dioxims mit der zwei- bis dreifachen Menge Essigsäureanhydrid während einiger Augenblicke; beim Erkalten der Reaktionsmasse scheidet es sich dann (in quantitativer Ausbeute) in kurzen, dicken, rechtwinkeligen, glasglänzenden Prismen aus, die man auch bei gewöhnlicher Temperatur (durch Hinsetzen der Masse während 12 bis 24 Stunden) erhalten kann. Dieselben schmelzen bei 147 bis 148°, sind in Wasser nicht, schwer löslich in kaltem Alkohol sowie Eisessig (1000 Thle. des letzteren lösen bei 15° circa 17 Thle. davon), und kaum löslich in Aether. Das isomere β -Diacetyldiphenylglyoxim gewinnt man in gleicher Weise aus dem β -Dioxim; es schmilzt bei 124 bis 125°, ist gegenüber dem α -Derivat leicht löslich in kaltem Alkohol sowie Eisessig und zeigt feine Nadeln in kugelligen Aggre-

n, selten derber ausgebildete Krystalle. Die Existenz dieser Verbindungen sagt somit aus, daß sowohl α - als β -Benzildioxim zwei durch Säuren vertretbare Wasserstoffatome, mithin wahrlich zwei Isonitrosogruppen enthalten; auch gelang es, den Acetylderivaten durch Behandeln mit Alkalien mit Hülfe die Oxime zu regeneriren, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als durch kurzes Erhitzen. Daß von den beiden zwei isomere Diacetylderivate existiren, beweist im Allgemeinen, wie die Existenz der folgenden Substitutionsproducte, dieselben nicht mit einander physikalisch isomer sind. Es laßen demzufolge noch je zwei verschiedene Dipropionyl- sowie Diisobutyryl-derivate erhalten werden, und zwar einfach durch Erhitzen mit der zwei- bis dreifachen Menge des Säureanhydrids. α -Dipropionyldiphenylglyoxim, $C_{20}H_{20}N_2O_4$, schied sich derart glänzenden, dünnen, in Alkohol ziemlich, in Aether und Eisessig leicht löslichen Blättchen aus, mit dem Schmelzpunkt 103° (104°); das β -Dipropionyldiphenylglyoxim zeigt weiße, derbe, schwinkelige Prismen, die in kaltem Alkohol wenig, in Aether nicht, in Eisessig mäßig löslich sind und bei 121° schmelzen; Isobutyryldiphenylglyoxim, $C_{22}H_{24}N_2O_4$, glänzende, flache, bei 121° (122°) schmelzende Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; das isomere β -Diisobutyryldiphenylglyoxim bildet dicke, quadratische Prismen, die von Alkohol sowohl als von Aether und Eisessig leicht aufgenommen werden und den Schmelzpunkt 88 bis 89° zeigen. — Zur weiteren Aufklärung der Structur der in Rede stehenden Verbindungen ließen Auwers und Meyer mit Kaliumferricyanid gegen das α -Dioxim reagiren, um das dort entstehende Product mit dem aus dem Isomeren erhaltenen (Schmelzpunkt 114°) zu vergleichen, welchem letzteren von Auwers (eff. ¹⁾) die Structurformel $C_6H_5-\overline{C=N-O-O-N-C-C_6H_5}$ gegeben worden war. Sie fanden nun, daß der gleiche Körper entstand ²⁾,

¹⁾ JB. 1886, 1676 f. (β -Diphenylglyoxim). — ²⁾ Als Nebenproduct entstand allerdings eine sehr geringe Menge eines in Alkohol unlöslichen, aus dem schwer zu reinigenden Körpers, welcher oberhalb 360° schmolz und dem empirische Formel $C_{24}H_{20}N_2O_2$ gegeben wurde; er krystallisirte in glänzenden Nadeln.

wenn α -Benzildioxim nach dem Auflösen in kalter, verdünnter Natronlauge mit einer wässrigen Lösung von Kaliumferricyanid, die mit ein paar Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht wurde, bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Umschütteln versetzt wurde. Zur Reinigung ist der entstehende Niederschlag nach dem Absetzenlassen (welches längere Zeit in Anspruch nimmt) abzufiltriren, mit Wasser zu waschen und aus Alkohol wiederholt unter Zusatz von Kohle, umzukrystallisiren. Die Bildung d. gleichen Oxydationsproductes aus dem α - resp. β -Dioxim setzt allerdings die gleiche Structur für letztere voraus, sobald d. erstere als einfaches Derivat derselben betrachtet werden kann. Um dies zu entscheiden, unterwarfen Sie dasselbe der Reduction mit Jodwasserstoff (3 bis 4 Thln. Säure vom Siedepunkt 127° und rothem Phosphor (1 Thl.) im Rohre bei 190 bis 210° (9 bis 10 Stunden lang); Sie erhielten dadurch *Dibenzyl*, welches letztere zur Identificirung noch in das Dinitroderivat (Schmelzpunkt 110 bis 178°) verwandelt wurde; womit also die Voraussetzung d. Structuridentität von α - und β -Benzildioxim im bejahenden Sinne entschieden ist. Weitere Versuche, um den Koroff'schen Körper $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NO}-\text{ON}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (l. c.) lediglich zu dem α - (resp. β -) Benzildioxim zu reduciren, hatten keinen Erfolg. — Ferner waren Versuche, einen Körper der Structurformel $[\text{C}_6\text{H}_5, (\text{OH})\text{N}-]_2\text{C}=\text{C}=[\text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]$, in welchem also statt der Gruppen $\text{C}=\text{N}(\text{OH})$ diejenige der Constitution $(-\text{C}-\text{C}-)=\text{N}(\text{OH})$ sich vorfinden, aus *Stilbenbromid* mittelst Hydroxylamin (und danach salpetriger Säure) darzustellen, erfolglos, da Hydroxylamin das Stilbenbromid entweder unverändert liefs, oder zu Stilben selbst reducirte. Ebenso wenig liefs sich ein Resultat durch Zusammenbringen von Stilbenbromid mit *Amylnitrid* in Gegenwart von Natriumalkoholat erzielen; hierbei trat überhaupt keine Reaction ein. Auch *Isobenzil*, welches allerdings, aber nur beim Erhitzen im Rohre auf 140 bis 150°, mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Alkohol reagirte, lieferte damit augenscheinlich nur β -Benzildioxim, eine Thatsache, welche für die zunächst vor sich gehende Umwandlung von Isobenzil in *Benzil* spricht. — Sodann wurde

die isomeren *Benzildioxime* zur Ueberführung in die Anhydride mit Wasser im Rohre mehrere Stunden lang oberhalb 200° erhitzt; man erhält dadurch in jedem Falle ein dickes, braunes, bald erstarrendes Oel, resp. sogleich eine derartig ausschende Krystallmasse, welche aus heißem Alkohol mit Hülfe von Thierkohle umzukrystallisiren ist. Dieses Product ist, obwohl aus den beiden Isomeren gewonnen, in jedem Falle der gleiche Körper: *Benzildioximanhydrid*, $C_{14}H_{10}N_2O^1$), welcher in derben, flachen, fadenförmig verwachsenen, bei 94° schmelzenden Nadeln erscheint, die in kaltem Alkohol mäßig, in Aether und Eisessig leicht löslich und gegen Alkalien, Salzsäure, Jodwasserstoff und Phosphor selbst bei höherer Temperatur beständig sind (vgl. indeß unten). Es scheint im Uebrigen dieses Anhydrid sich direct nur aus dem β -Benzildioxim zu bilden, da nachweislich ein Reactionsproduct aus α -Benzildioxim, welches bei niedriger Temperatur (170 bis 185°), obwohl 10 Stunden lang, mit Wasser behandelt worden war, kein Anhydrid, sondern neben der größten Menge von unangegriffenem α -Oxim eine kleine von β -Oxim aufwies; indeß das letztere, wenn es der gleichen Behandlung direct unterworfen wurde, etwas, wenn auch nicht viel Anhydrid bildete. Leichter als auf beschriebene Weise entsteht dieses Benzildioximanhydrid bei Anwendung der Diacetyldioxime, wenn man dieselben einige Stunden mit Alkohol auf 170 bis 190° erhitzt; wird es andauernd (mindestens 10 Stunden lang) mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 230° behandelt, so erhält man daraus *Dibenzyl*. — α -Benzildioxim giebt ebensowenig wie das β -Derivat mit concentrirter Schwefelsäure in glatter Weise das Anhydrid, vielmehr bei Wasserbadwärme neben sehr wenig desselben hauptsächlich den bereits von Beckmann ²⁾ beobachteten Körper vom Schmelzpunkt 110° . Derselbe geht auch durch Jodwasserstoff und Phosphor nicht in Dibenzyl, sondern vielmehr in Benzoëssäure über, wodurch es sehr wahrscheinlich ist, daß die Einwirkung der Schwefelsäure eine Atomumlagerung im α -Benzildioxim hervor-

¹⁾ Demselben wird die Configuration $C_6H_5-\overbrace{C=N-O-N=C}^{\text{—}}-C_6H_5$ beigelegt. — ²⁾ JB. f. 1887, 1135 (Günther und Beckmann).

gerufen hat. Mit β -Benzildioxim gelang dagegen die Bildung dieses bei 110° schmelzenden Körpers nicht. — Endlich wurde noch mit Hilfe der Raoult'schen Methode¹⁾ constatirt, daß die *Molekulargröße* beider Benzildioxime die gleiche sei; statt der letzteren selbst kamen hierfür ihre Diacetylderivate in Anwendung.

J. Wislicenus²⁾ hat in Gemeinschaft mit A. Blank Seine³⁾ Hypothese der *Lagerung der Atome im Raume* von einigen Gliedern der *Stilbengruppe* erörtert. Sie gingen in Ihren Untersuchungen von *Benzoin* aus, welches Sie zunächst der Reduction unterwarfen. Als dasselbe (60 g) in Lösung von Eisessig (400 g) auf dem Wasserbade mit Zinkstaub (120 g, nach und nach, innerhalb zwei Stunden, einzutragen) behandelt wurde, ging es wesentlich in das von Zagoumeny⁴⁾ untersuchte Reduktionsproduct $C_{12}H_{16}O_2$ (*Desoxybenzoinpinakon*) über; daneben entstanden größere Mengen von Desoxybenzoin und geringere von Stilben, sowie endlich ein *isomeres* Desoxybenzoinpinakon, welches sehr schwierig von dem damit zusammenkrystallisirenden bekannten Desoxybenzoinpinakon zu trennen war. Dieses bildet nämlich mit jenem Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 160° , welche sich abscheiden, wenn man das vom Zinkstaub abfließende Rohproduct mit Wasser füllt, zu der hierdurch gewonnenen, mit einem Oel durchtränkten Krystallmasse dasjenige Oel hinzugiebt, welches aus dem Filtrate von der letzteren (mittels nicht völligem Neutralisiren mit Soda und Ausschütteln mit Aether) gewonnen werden kann, beide, Krystallmasse und Oel, mit nicht zu wenig Aether gut durchschüttelt und das Filtrat nach dem Auswaschen des Ungelösten (welches letztere wesentlich das bekannte Desoxybenzoinpinakon vorstellt), bis dasselbe oberhalb 200° schmilzt, verdunsten läßt. Aus der Mutterlauge dieser Nadeln ließen sich Stilben und Desoxybenzoin gewinnen; um dieselben in ihre Componenten (die isomeren Desoxybenzoinpinakone) zu zerlegen, muß man sie in überschüssigem Aceton

¹⁾ JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — ²⁾ Ann. Chem. 248, 1. — ³⁾ JB. f. 1886, 35. — ⁴⁾ JB. f. 1872, 382, woselbst der Name Sagoumeny steht.

lösen und die Lösung mehrere Tage lang sich selbst überlassen. Es scheiden sich dann allmählich zwei Arten von Krystallen ab: 1) warzenförmig gruppirte oder büschelförmig vereinigte feine Nadeln und 2) langgestreckte, kleine Blättchen, aus denen bei zunehmender Dicke Prismen hervorgehen. Die feinen Nadeln lieferten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aceton und Alkohol ein constant bei 172° schmelzendes Product: das *isomere* β -Desoxybenzoinpinakon. Dasselbe krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln stets in Nadeln, während die unter 2) erwähnten Blättchen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 213° schmolzen (und das bekannte, obige α -Desoxybenzoinpinakon repräsentiren) entweder als solche oder als Prismen erscheinen. Das neue Isomere löst sich in Alkohol schwierig [zu 0,7 bis 0,8 g¹⁾ in 100 g]; da dasselbe seiner Entstehung und den Eigenschaften nach als ein Pinakon betrachtet werden muß, so geben Wislizenus und Blank ihm die gleiche Structurformel wie seinem Isomeren und erklären die Isomerie durch das Vorhandensein zweier „asymmetrischer“ Kohlenstoffatome im Molekül, wodurch ohne Schwierigkeiten²⁾ die räumlich verschiedene Lagerung der Gruppen $C_6H_5CH_2$, C_6H_5 und OH des Moleküls ($C_6H_5CH_2$, C_6H_5 , OH) $\equiv C \equiv (C_6H_5CH_2, C_6H_5, OH) =$ Desoxybenzoinpinakon sich ergeben soll. Beide Körper (α - und β -Desoxybenzoinpinakon) erleiden die gleiche Zersetzung beim Erhitzen, wie es Zagoumeny (l. c.) nur den einen angegeben hat, nämlich in Desoxybenzoin und Toluylen-(Stilben-)hydrat. — Ferner wurde von Ihnen die Einwirkung von Zink auf Tolantetrachlorid³⁾ wiederholt, um die von Zinin³⁾ derart gewonnenen isomeren Tolandichloride näher zu untersuchen. Für die letzteren ergab sich die gleiche Molekulargröße, sowohl nach der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere bei 360° als auch nach der Raoult'schen Methode⁴⁾. Behandelt man das Tetrachlorid mit Zink bei 130° in siedender, amylalkoholischer Lösung, so erhält man quantitative

¹⁾ Im Original steht Th. (2 F.). — ²⁾ Nach Onufrowicz resp. Hanhart gewonnen (JB. f. 1884, 576, resp. f. 1882, 445). — ³⁾ JB. f. 1871, 460, wo statt Tolantetrachlorid der Name Benzyltetrachlorid gebraucht ist; vgl. auch Lachowitz, JB. f. 1884, 1056. — ⁴⁾ JB. f. 1885, 41 f., 97 f.; f. 1886, 56.

Ausbeuten an Dichlorid, während bei niedriger Temperatur (20 resp. 80°), sowie in Aethylalkohol dieselben sich verringern; für den Proceß mit Amylalkohol lösten Sie 20 g Tetrachlorid in 200 g Amylalkohol, erhitzen bis zum Kochen, trugen allmählich 8 g Zinkstaub ein, kochten noch 20 Minuten lang, filtrirten in einen Fractionskolben, destillirten den Amylalkohol größtentheils ab und schüttelten das zurückbleibende Oel mit Wasser durch, wobei es zu einer Krystallmasse erstarrte. Durch Umkrystallisiren derselben aus heißem Amylalkohol (150 ccm) fiel zunächst die Hauptmenge des hochschmelzenden Chlorides (das aus Benzol umzukrystallisiren ist) aus, welches aber nicht (nach Zinin) bei 153°, sondern bei 143° schmolz. Zur Gewinnung des niedrigschmelzenden Chlorides wurde das Filtrat nunmehr verdampft, durch Abkühlen und Schütteln zum schnellen Krystallisiren gebracht, der Krystallbrei ungefähr 24 Stunden hindurch der Ruhe überlassen, dann mit circa 150 ccm Amylalkohol geschüttelt, rasch auf ein Filter gegossen und so lange ausgewaschen, bis der Schmelzpunkt des Filtrerrückstandes 143° betrug. Das Filtrat ließen Sie auf 50 ccm abdunsten, wonach sich das Isomere vom Schmelzpunkt 63° in Nadeln ausschied. Aus der Mutterlauge hiervon lassen sich dann noch auf die obige Weise mehr davon gewinnen, immer mit der Vorsicht, daß man behufs Abscheidung des höher schmelzenden Chlorides längere Zeit die verdampfte Masse stehen läßt. Endlich müssen die letzten Nadeln noch mit Wasser (zur Entfernung von etwas Zinkchlorid) ausgewaschen und mit Aether ausgezogen, und muß die Gesamtmenge derselben nach dem Trocknen im Exsiccator aus Benzol umkrystallisirt werden. Derart erhielten Sie aus 20 g Tetrachlorid von dem bei 143° schmelzenden Dichlorid (nach Wislicenus *plansymmetrisches Tolandichlorid*) 5,4 bis 5,54 g, von den bei 63° schmelzenden Nadeln (*axialsymmetrisches* Dichlorid) 9,7 bis 10,0 g. Insbesondere wurde außerdem nachgewiesen, daß bei steigender Temperatur (also unter Anwendung von Amylalkohol gegenüber Alkohol) die Ausbeute an plansymmetrischem Dichlorid zunimmt. — Hielt man obige Vorschrift nicht genau ein, wendet man also etwa zu wenig Zinkstaub an, verdünnt zu erheblich oder erhitzt kürzer,

Zeit, so bildet sich neben den Dichloriden ein wenig *Tolanhexachlorid*, $C_{12}H_{20}Cl_6$, eine farblose, anscheinend rhombisch kristallisirende, in Warzen sich abscheidende, bei 150° schmelzende Substanz, die nicht unzersetzt flüchtig ist. Dieselbe läßt sich auch durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Tolan-tetrachlorid und dem Dichlorid vom Schmelzpunkt 143° mit der 2fachen Menge Alkohol bis zur Lösung des Ganzen gewinnen; beim Erkalten der Reaktionsmasse scheidet sie sich mit obigen Eigenschaften aus. Das isomere, bei 63° schmelzende Tolan-dichlorid liefert dagegen eine solche Vereinigung nicht. Uebrigens zeigte das Tolanhexachlorid nach der Raoult'schen Methode der Molekulargewichtsbestimmung (l. c.) nur die Hälfte der gefundenen Größe $= C_{14}H_{10}Cl_3$.

G. Johnstone Stoney¹⁾ schrieb einen Aufsatz über „das logarithmische Gesetz der Atomgewichte“, welcher im Auszuge nicht gebracht werden kann.

B. Brauner²⁾ plädirte für Annahme des Atomgewichts von Sauerstoff $= 16$ als constant. Er unterzog sich der Mühe, zu zeigen, daß, bei Annahme von $H = 1$ und wechselnden Werthen von Sauerstoff, die nach letzterem (O schwankend in den Grenzen von 16,01 bis 15,869) berechneten Werthe der Metalle mit höherem Atomgewicht (als z. B. Antimon und Uran) erheblichen Schwankungen unterliegen, so daß danach die Atomgewichte nicht mehr als „Constanten der Natur“ gelten können.

Im Anschluß an die Arbeit von Scott³⁾ über die Bestimmung des Atomgewichts von Sauerstoff durch die Synthese des Wassers aus den Elementen, veröffentlichte E. W. Morley⁴⁾ eine Abhandlung über den gleichen Gegenstand, ohne indeß wirkliches Beobachtungsmaterial zu bringen. Er erging sich des Weiteren über die Vorsichtsmaßregeln, welche erforderlich sind, um reine und trockene Gase zu erhalten, und gab hierfür einen geeigneten Apparat an, über welchen die Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen.

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 115; Chem. News 57, 163. — ²⁾ Chem. News 58, 307. — ³⁾ JB. f. 1887, 386. — ⁴⁾ Am. Chem. J. 10, 21.

E. H. Keiser¹⁾ hat Seine²⁾ Versuche zur Bestimmung d
Atomgewichts von *Sauerstoff* durch Verbrennen des aus Palladium
 wasserstoff entbundenen *Wasserstoffs* ausführlich veröffentlicht.
 Folgendes dürfte nachzutragen sein: Zunächst constatirte
 auf das Sorgfältigste, daß *Palladium* bei Temperaturen selb
 unterhalb 400° weder Sauerstoff noch Stickstoff binden kan
 Wird das Metall mit Wasserstoff, welcher etwas Stickstoff enthä
 behandelt, so bleibt letzterer völlig unabsorbirt, ja es bildet si
 nicht einmal Ammoniak, auch nicht in Spuren, und kann der
 den Gefäßen verbleibende Stickstoff einfach durch eine Lu
 pumpe daraus entfernt werden. Wirkt andererseits zuglei
 Luft mit dem Wasserstoff auf Palladiumblech ein, so wird ebe
 sowenig Stickstoff wie auch Sauerstoff durch das Metall gebunde
 allein der letztere bildet unter diesen Umständen mit dem vo
 handenen Wasserstoff Wasser. Dieses läßt sich nun zwar nic
 völlig mittelst der Luftpumpe austreiben, jedoch, nachdem die
 gewirkt (wesentlich für die Entfernung des im Gefäße ve
 bliebenen Stickstoffs), kann man die Spuren Feuchtigkeit leid
 durch Ueberleiten des nunmehr zu entwickelnden Wassersto
 über Phosphorpentoxyd in einer U-Röhre aus gewogenen Meng
Palladiumwasserstoff zurückhalten resp. bestimmen. Für die B
 reitung und Zersetzung des letzteren construirte Er einen besoi
 deren *Apparat*, in welchem sorgfältig gereinigte Palladiumfol
 die vorher im Vacuum zur hellen Rothgluth erhitzt war, i
 Antheilen von 140 g verarbeitet werden konnte. Das verwen
 Zink (zur Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure) war re
 und arsenfrei, und wurde der entbundene Wasserstoff durch a) G
 Gemisch von Bleihydroxyd und Kali, b) eine concentrirte. n
 Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Permanganat, c) ei
 alkalische Lösung des gleichen Salzes und endlich d) dur
 reine concentrirte Schwefelsäure gewaschen. Endlich wur
 das Gas noch über glühendes metallisches Kupfer, sowie dan
 durch eine mit Phosphorpentoxyd versehene U-Röhre gefüh
 che es zu dem noch warmen Palladium trat, welches letztere f

¹⁾ Am. Chem. J. 10. 249 bis 261. — ²⁾ JB. 1. 1887. 386.

die Absorption auf 250° 15 Minuten lang im Vacuum erhitzt worden war. Nach der Absorption (2 bis 2½ Stunden für 140 g Palladium) verband Er dann zur Evacuierung resp. Entfernung etwa vorhandenen Stickstoffs das Rohr sammt dem erhaltenen Palladiumwasserstoff mit der Luftpumpe und brachte letzteren innerhalb des Rohrs auf die Wage. Die Verbrennung des Wasserstoffs aus seiner Legirung mit Palladium geschah dann wiederum in einem besonderen, im Original durch Zeichnung erläuterten *Apparat*, welcher an dem Rohr mit dem Metall zunächst ein mit Phosphorpentoxyl gefülltes, gewogenes U-Rohr trug, zur Bestimmung der Menge Feuchtigkeit, die im Wasserstoff enthalten war. Dann folgte das mit Kupferoxyd versehene Verbrennungsrohr, welches wie das U-Rohr mit Glasverkittung angesetzt, sowie 90 cm lang war und 15 mm innere Weite besaß. Zur Verdichtung des Wassers kam ferner ein leerer Kaliapparat vor das Ganze, an welchen sich zwei mit Phosphorpentoxyl gefüllte U-Röhren anschlossen. Endlich mußte noch ein Dreiweghahn an das Palladiumwasserstoffrohr befestigt werden, damit sowohl Sauerstoff als Stickstoff in den Apparat gelangen konnte; letzteres Gas, um die Luft vor Beginn und den Wasserstoff zu Ende der Verbrennung zu entfernen (damit keine Explosion stattfand), und der Sauerstoff, um nach Beendigung derselben das Kupfer wieder zu oxydiren. Beide Gase wurden zur Reinigung durch concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Kalilauge und über Phosphorpentoxyl geleitet; der Stickstoff mußte außerdem, ehe er über letzteres strich, rothglühendes Kupfer, zur Befreiung von Sauerstoff, passiren. Das Palladiumrohr wurde während der Operation nur etwas über 100° erhitzt; nach Vollendung derselben, beziehungsweise Abkühlung des ersteren leitete Er noch trockene Luft durch den Apparat, zur Verdrängung des Sauerstoffs. Aus 10 Versuchen dieser Art leitete Er [im Gegensatz zu Seinen früheren ¹⁾ Angaben] das *Atomgewicht* des *Sauerstoffs* = 15,9492 ab (Maximalwerth 15,958; Minimalwerth 15,943), da Er aus 6,55880 g Wasserstoff 58,86263 g Wasser erhielt.

¹⁾ JB. I. 1887, 386.

J. P. Cooke und Th. W. Richards¹⁾ haben eine neue Bestimmung der *Atomgewichte* von *Wasserstoff* und *Sauerstoff* vorgenommen, und zwar in der Weise der Verbrennung von Wasserstoff durch Kupferoxyd und Wägung des entstandenen Wassers²⁾. Die dazu gebrauchten Apparate, als die Wage zur Wägung der Gase (innerhalb einer Glaskugel), das Eudiometer zur Aufbewahrung des Wasserstoffs, der Verbrennungsapparat, das Sammelgefäß für das zu verdichtende Wasser u. s. w., wurden auf das Sorgfältigste construirt resp. gehandhabt, worüber im Original eingehend berichtet ist. Den Wasserstoff bereiteten Sie I. aus, wenn auch nicht völlig reinem, so doch vor Allem arsenfreiem Material (Zink und Schwefelsäure), sowie in einem Apparat, in welchem neben der Entfernung anderer kleiner Verunreinigungen vor Allem diejenige der letzten Spuren schwefliger Säure bewirkt wurde, und zwar mittelst Ueberleiten über Platinschwamm in dunkler Rothgluth und danach Waschen durch Kaliröhren (letztere allein genügen nicht). Aus der verdünnten Schwefelsäure wurde ferner auf das Sorgfältigste die Luft durch Kochen und Einleiten von Wasserstoff entfernt, ehe sie mit dem Zink in Berührung kam. — Neben der Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure benutzten Sie II. auch diejenige der elektrolytischen Entbindung mittelst Zinkamalgaum bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure durch Platinelektroden aus Bunsen-Elementen. Endlich gebrauchten Sie III. noch Wasserstoff, der aus einer starken Lösung von durchaus reinem *Kalihydrat* mittelst feinem, äußerst reinem *Aluminiumblech* entbunden wurde, welches letztere durch eine offene Röhre in die Lauge gelangte. Bei dieser Methode war natürlich der Kali-Waschapparat unnöthig und wurde das Gas nur (wie es auch bei den anderen Apparaten geschah) nach dem Ueberleiten über Kalistücke durch ein Chlorecalciumrohr, sowie über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd geführt. — Die nach diesen drei Methoden erhaltenen Zahlen waren für *Sauerstoff* die folgenden, Wasserstoff gleich 1 gesetzt: I. O (Mittel aus fünf Versuchen) = 15,954

¹⁾ Am. Chem. J. 10, 81 bis 110, 191 bis 196; Chem. News 58, 7, 17, 30, 52. — ²⁾ Vgl. Keiser, JB. f. 1887, 386; dieser JB., oben S. 98 f.

$\pm 0,0018$; II. O (Mittel aus fünf Versuchen) $= 15,953 \pm 0,0022$; III. O (Mittel aus sechs Versuchen) $= 15,952 \pm 0,0035$. Das Gesamtmittel ist mithin $O = 15,953 \pm 0,0017$; also eine Zahl, welche mit der durch die elektrolytische Methode gewonnenen völlig zusammenfällt und die auch nicht viel von der Dumas'schen (15,960) differirt. Die vorliegende Arbeit bestätigt im Uebrigen die Resultate von Dumas (1842), welcher Letztere den Procentgehalt von Sauerstoff im Wasser ermittelte, während Cooke und Richards umgekehrt den zur Verbindung mit Sauerstoff verwendeten Wasserstoff wogen. Nach Dumas enthielt das Wasser: Sauerstoff in Procenten $= 88,864 \pm 0,0044$; nach ihnen: Wasserstoff in Procenten $= 11,140 \pm 0,0011$, welche Zahlen addirt $100,004 \pm 0,0055$ geben, also eine überaus genau ermittelte Zusammensetzung. Indess constatirten Sie später, dafs bei der Evacuierung des Gefäfses, in welchem der Wasserstoff gewogen wurde, eine Zusammenziehung desselben eintrat¹⁾, so dafs bei der nachfolgenden Tarirung (da im Gefäfs also später weniger Luft als vorher sich befand) das Gewicht desselben zu grofs, resp. dasjenige des entnommenen Wasserstoffs zu klein gefunden wurde. In Folge dessen war der Procentgehalt des letzteren im Wasser in Wahrheit nicht gleich der obigen Zahl, sondern gleich $11,193 \pm 0,0011$, und das Additionsproduct von dieser mit der Dumas'schen Zahl (für Sauerstoff) $= 100,057$, repräsentirte also immerhin noch eine durchaus gute Uebereinstimmung. Für Sauerstoff resultirt aber hiernach das mit dem von Keiser²⁾ erhaltenen fast gleiche Atomgewicht (für $H = 1$) $= 15,869 \pm 0,0017$.

H. N. Morse und W. M. Burton³⁾ haben eine neue *Atomgewichtsbestimmung* des Zinks ausgeführt, welches letztere Sie in fast völlig reinem Zustande von Schuchardt (Görlitz) bezogen. Um es von seinen geringen Verunreinigungen (wenig Blei und eine Spur Cadmium) zu befreien, destillirten Sie es (in Gemeinschaft mit C. Piggot) aus einer Verbrennungsröhre, welche eine

¹⁾ Rayleigh, dieser JB. anorgan. Chemie. — ²⁾ JB. f. 1887, 386, vgl. dagegen diesen JB. S. 98 f. — ³⁾ Am. Chem. J. 10, 311 bis 321.

Länge von 650 mm besaß, an einem Ende ausgezogen und umgebogen war, sowie an zwei, ziemlich gleich von einander entfernten Stellen mit Hilfe einer rothglühenden Feile eingekerbt war. Nachdem es vorher mit 150 bis 170 g Zink beschickt worden (welches die Abtheilung bis zur ersten Einkerbung füllte), wurde das umgebogene Ende mit einer Sprengel'schen Pumpe in Verbindung gebracht, und zwar mit Hilfe von einem Gummiverschluss, der durch Umwicklung mit Schusterdraht fest gemacht, sowie mit Quecksilber umgeben war. Um dieses adhärierend zu machen, bestrichen Sie die Außenseite statt mit Glycerin mit Quecksilberchlorid. Nach der Evacuierung wurde die Röhre derart gehandhabt, daß sie zwar der ganzen Länge nach, aber am stärksten an der ersten Abtheilung (*A*), welche das Zink enthielt, weniger an der zweiten (*B*), am schwächsten am vorderen Theile (*C*) zum Erhitzen kam. Das in *B* destillirte Metall (nachdem in *A* ein Viertel verblieben), auf dessen zusammenhängendem Kuchen krystallinische Kugeln aufgelagert waren, stellte das gereinigte Zink vor; es konnte nach dem Erkalten der Röhre, wobei diese zerbrach, ohne daß Oxydation eintrat, leicht herausgenommen werden und wurde es sodann viermal in gleicher Weise destillirt. Das hiernach erhaltene Zink erwies sich durch eingehende Analyse als völlig rein; selbst spectroscopisch liefs sich keine Verunreinigung entdecken. Uebrigens waren auch die bei den wiederholten Destillationen in *A* verbliebenen, sowie in *C* destillirenden Antheile rein, während bei der ersten Destillation in *A* Blei, in *C* Cadmium gefunden wurde. — Zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses reinen Zinks diente seine Ueberführung in *Oxyd* und Wägung desselben. Als Oxydationsmittel kam reine Salpetersäure in Anwendung, deren Darstellung indeß mittelst Destillation aus einer Platinretorte mit Goldverlöthung nicht gelang. Die derart bereitete Säure enthielt etwas Gold; dagegen wurde sie völlig rein erhalten, wenn die mit Silbernitrat versetzte Substanz aus einem Gläschen in der Weise destillirte, daß ihre Dämpfe gegen die Außenwand einer mit Eis gekühlten Platinschale stießen, unter welche ein anderes Schälchen lose, durch zwischen gelegten Platindraht, gestellt war, in welches die

zunehmend verdichteten Dämpfe flossen. Aus diesem Schälchen, in welchem die Säure (unterhalb einer Glocke) aufbewahrt, wurde sie zur Operation mit einem Platinlöffel entnommen. Die hierzu ferner dienenden Tiegel bestanden aus Porcellan, und zwar waren es drei: einer (*a*) mit lose, wie oben durch zwischen gelegte Platinhäkchen. aufgelegtem Deckel, ein zweiter (*b*), diesen umgebenden, ohne Deckel und endlich ein dritter (*c*), letzteren umhüllenden, mit abermals lose aufgelegtem Deckel. Dieser Tiegel, in welchen etwas Schlacke kam, um die unmittelbare Berührung mit den anderen zu vermeiden, wurde erst gegen Ende des Processes gebraucht, nachdem zuerst der kleinste (*a*) mit dem rein abgebrochenen (mit Hülfe von umgelegtem Filtrirpapier durch eine Zange) Zink, circa 1 g, sowie mit einem Ueberschuß an Salpetersäure beschickt, in den Tiegel *b* gestellt und, nachdem das Metall nicht mehr vorhanden, in einem Luftbade, bestehend aus einem eisernen und einem Porcellantiegel, deren Zwischenraum mit Sand gefüllt, erhitzt worden war, so lange, bis keine Dämpfe mehr entwichen. Nunmehr brachten Sie erst die Tiegel *a* und *b* in *c* und stellten das Ganze in eine Muffel, innerhalb welcher drei Stunden hindurch bis zu der Temperatur des schmelzenden Stahls erhitzt wurde. Da nun bei diesem hohen Wärmegrade die Porcellanglasur erweicht, so muß dieselbe von der unteren Seite der Deckel vorher durch Fluorwasserstoffsäure fortgeschafft worden sein. Nach den gesammten Operationen ist das gewonnene Zinkoxyd zu wägen, sowie abermals in obiger Art zu erhitzen, wodurch übrigens niemals eine Gewichtsabnahme beobachtet werden konnte. Bei der Wägung wurde eine große Sorgfalt verwendet, damit nicht durch Erschütterung von außen (der Strafe) her die Wage einen fehlerhaften Ausschlag gab, und wurde ferner auch bei 0° wirklich gewogen (im Winter?), sowie die Tara der Tiegel nicht durch Gewichte, sondern durch gleiche, aber etwas leichtere Tiegel in Anschlag gebracht, auf welchen mit den obigen gleichwiegende Platinhäkchen lagen. Durch Hinzufügung von Porcellanstückchen ließ sich dann völliges Gleichgewicht herstellen. — Aus im Ganzen fünfzehn Versuchen resultirte derart das Atomgewicht des Zinks im Mittel: $\text{Zn} = 65,269$

(O = 16) resp. = 65,108 (H = 1). Gegenüber Marignac¹⁾, welcher behauptete, daß das *Zinkoxyd* bei höherer Temperatur Dissociation erleide und daß es selbst bei seiner Dissociationstemperatur noch Oxyde des Stickstoffs zurückhalten könne, führten Sie ferner durch eingehende Experimente aus, daß selbst in der oben bezeichneten Temperatur (des schmelzenden Stahls) nach fünfmal wiederholtem Erhitzen (innerhalb eines Platintiegels) eine Dissociation *nicht* stattfand. Die gegentheilige Beobachtung Marignac's erklärten Sie durch den Umstand, daß Er über freier Flamme erhitze, also innerhalb der Flammengase, welche nach Ihnen²⁾ freien Wasserstoff enthalten. In Wahrheit würde in solcher Weise also nicht eine Dissociation, sondern eine Reduction des Zinkoxyds stattfinden. Auch glaubten Sie dem zweiten Einwand von Marignac entgegen halten zu können, daß Seine Prüfung auf Stickoxyde (mittels Jodstärke) vielleicht nicht mit völlig chlorfreier Chlorwasserstoffsäure, oder jodfreiem Jodkalium, resp. in völliger Abwesenheit von Sauerstoff oder Luft angestellt sei. Sie selbst fanden mittelst durch Schütteln mit metallischem Quecksilber gereinigter Chlorwasserstoffsäure, resp. Jodkaliums, das mit Zinkamalgam gekocht war, sowie mit sämmtlich ausgekochten Lösungen keine Spur von Stickoxyden in Ihrem Zinkoxyd vor.

Th. W. Richards³⁾ hat in Bezug auf die Arbeit von Shaw⁴⁾, welcher eine Bestimmung des *Atomgewichtes* von *Kupfer* durch das äquivalente Verhältniß festzustellen suchte, in welchem das Faraday'sche elektrolytische Gesetz zwischen Kupfer und Silber hervortritt, eine neue Atomgewichtsbestimmung von Kupfer vorgenommen. Er (Richards) bediente sich einer früher schon von Hampe⁵⁾ gebrauchten, aber zurückgewiesenen Methode, nämlich der Fällung von Silber aus seiner reinen Lösung durch reines metallisches Kupfer. Als Silbersalz wurde hierfür das Nitrat benutzt, das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und sodann in einem Luftbade bei 205° getrocknet war; das

¹⁾ JB. f. 1883, 41. — ²⁾ Dieser JB.: Thermochemie (Dissociation). —

³⁾ Am. Chem. J. 10, 182; Chem. News 58, 68. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 59. — ⁵⁾ In der JB. f. 1875, 1009 ausgezogenen Abhandlung.

Kupfer erhielt Er durch Elektrolyse des Sulfats, benutzte es jedoch in Form zerschnittener Stückchen (aus einem großen Blech), welche letztere sodann mit schwacher Kalilauge, danach verdünnter Schwefelsäure und endlich einer großen Menge Wasser ausgekocht wurden. Nach dem Waschen und Trocknen kamen sie mit Wasserstoff bei dunkler Rothgluth zur Reduction, in welchem Gase sie auch erkalteten. Unmittelbar vor dem Gebrauche mußten sie indeß noch bei 110° getrocknet und, nach dem Abkühlen im Exsiccator, natürlich gewogen werden. Dieses Kupfer war völlig frei von Wismuth, Silber und auch Arsen. Zur glatten und regelmäßigen Fällung ist die Silberlösung unterhalb des Gefrierpunktes (-1°) abzukühlen und letztere selbst sehr concentrirt anzuwenden, wodurch das Silber als schöne compacte Krystallkruste niederfällt. Dasselbe ist vor der Wägung nur noch mit kaltem Wasser zu waschen; es zeigt im Uebrigen krystallinische Tafeln oder ein Krystallpulver, das sehr leicht zu behandeln ist, zumal es nicht an Glas adhärirt, sowie auch völlig kupferfrei sich erwies. Auf die Weise erhielt Er das Verhältniß von $\text{Ag}:\text{Cu} = 1:0,29457$, d. i. mit Zugrundelegung des Atomgewichts $\text{Ag} = 108$: $\text{Kupfer} = 63,628$ resp. mit $\text{Ag} = 107,675$: $\text{Cu} = 63,437$. Letzterer Werth hat die größte Schwankung von $\pm 0,01$ und den wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,0023$. Der corrigirte Werth von Shaw betrug 63,360 und derjenige von Clarke ¹⁾ 63,173 ($\text{H} = 1$). — In einer späteren Abhandlung ²⁾ führte Richards indeß aus, daß die oben gegebene Zahl für das Atomgewicht des Kupfers etwas zu niedrig sei, weil Er gefunden, daß durch das Trocknen des präcipitirten Silbers bei 150° (wie Er es früher ausgeführt) nicht sämmtliches dem Metall adhärirende Wasser entfernt werden konnte, sondern daß hierzu Erhitzen bis zur beginnenden Rothgluth von nöthen war. Auch machte Er darauf aufmerksam, daß die Fällung nothwendig unterhalb 0° vor sich gehen müsse, weil oberhalb derselben (wenn auch in sehr geringem Umfange) eine Reaction nach der Gleichung $4 \text{AgNO}_3 + 4 \text{Cu} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$

¹⁾ JB. f. 1881, 6 f. — ²⁾ Am. Chem. J. 10, 187; Chem. News 58, 55.

+ 2 Ag₂ + NO + N O₂ vor sich gehe, also ein basisches Kupfersalz entstehe, welches, als unlöslicher Niederschlag, natürlich Schwierigkeiten bei der Operation bereitet. Nach zwei, einerseits mit deutschem, andererseits mit amerikanischem Kupfer ausgeführten Bestimmungen erhielt Er nunmehr für dessen Atomgewicht die Zahl Cu = 63,450 ± 0,005 mit dem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,0006. — Endlich wurde constatirt, daß zu den Versuchen Silbersulfat sich sowohl seiner geringen Löslichkeit wegen als auch deshalb nicht eignet, weil es einen höheren Gefrierpunkt besitzt, wie das Nitrat.

J. Bongartz und A. Classen¹⁾ haben eine neue²⁾ Atomgewichtsbestimmung von Zinn, und zwar 1) mittelst Oxydation³⁾ vorgenommen. Zu dem Ende wurde reinstes *Bankazinn* des Handels (welches nach Ihnen circa 0,5 Proc. Verunreinigungen enthält) durch trockenes Chlor in Tetrachlorid verwandelt, die bei 120° übergehende Fraction bei der Destillation desselben gesammelt und diese zur Ueberführung in Metall, nach dem Verdünnen mit der vierfachen Menge Wassers, in Zinnsulfid-Schwefelnatrium (durch eine concentrirte Lösung von Einfach-Schwefelnatrium im Ueberschuß, sowie Hinzufügen von etwa der Hälfte des verbrauchten Natriumsulfids an Natronlauge zur Lösung) umgeformt, welches letztere in klarer, von wenig abgesetztem Niederschlag rein abgegossener Flüssigkeit zur Elektrolyse kam. Diese führten Sie in gewogenen Platinschalen und -tiegeln aus, sowie mit einem Strome von 2 bis 3 cem Knallgas pro Minute, d. h. durch Anwendung einer Batterie von Meidinger'schen Elementen. Das hierdurch abgeschiedene Zinn (2 bis 3 g in 24 Stunden aus 100 cem Lösung) bildet einen silberweißen, fest auf dem Platin haftenden Ueberzug, der, wie es sich erwies,

1) Ber. 1888, 2900. — 2) Gay-Lussac 1811; Berzelius: Gilbert's Ann. 40, 235 (1812); Mulder, JB. f. 1849, 277 (NB. nicht wie im Original steht, nach Scheik und Onderzoek, welche Autoren, wenn sie überhaupt gelebt, sich nicht mit Atomgewichtsbestimmungen abgegeben, sondern nach „scheikundige Onderzoekingen“, d. h. chemische Untersuchungen, von Mulder, 5, 233); ferner JB. f. 1858, 183; endlich Dumas, JB. f. 1858, 13 ff. — 3) Vgl. auch v. der Plaats, JB. f. 1885, 31 f.

vollig antimonfrei war¹⁾; es muß zur Reinigung mit Wasser und sodann Alkohol abgespült werden. Nachdem Sie es nunmehr bei 100° getrocknet hatten, wogen Sie es nach dem Erkalten lassen über Phosphorsäureanhydrid und oxydirten es mit destillirter Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht bei bedecktem Gefäße auf dem Wasserbade. Nach vorsichtigem Vertreiben des Ueberschusses an letzterer (gleichfalls bei bedecktem Gefäße) wurde der trockene Rückstand zuerst über einer sehr schwachen Flamme während ein bis zwei Stunden, nachher über einem stärkeren Bunsen-Brenner und endlich in einer Gasmuffel mehrere Stunden lang geglüht. Das Mittel aus derartigen, im Ganzen 21 Bestimmungen betrug: $\text{Sn} = 118,7606$ (für O = 15,96). — Sie führten 2) eine Atomgewichtsbestimmung des Zinns durch *Elektrolyse* von *Chlorzinn-Chlorammonium*, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{Cl}$, aus, welches letztere Sie aus reinem, nach Obigem bereiteten *Zinntrichlorid* darstellten. Zur Elektrolyse diente sowohl das durch gestörte Krystallisation gewonnene Krystallmehl, als auch die durch langsames Verdunsten einer heifs gesättigten Lösung aus den Componenten erhaltenen grösseren (wasserhellen) Krystalle, welche durch Absaugen und längeres Lagern über Phosphorsäureanhydrid völlig trocken gemacht waren. Die Operation selbst wurde dann mit einer kalt bereiteten Lösung des Doppelsalzes in *saurem Ammoniumoxalat*²⁾ (letzteres ebenfalls als kalt gesättigte Lösung) vorgenommen, und zwar in einem Strome von 2,5 bis 3 oder 4 cem Knallgas in der Minute; wodurch sich das Zinn wie oben, fest am Platin haftendes Metall, innerhalb 15 bis 20 Stunden allmählich niederschlägt. Gegen Ende der Elektrolyse muß indefs der Strom von 6 cem auf 10 cem Knallgas pro Minute verstärkt werden. Aus 16 Versuchen gewannen Sie derart als Mittel: $\text{Sn} = 118,8093$ (Cl = 35,37, N = 14,01). — Ganz analog wurde 3) von Ihnen das dem Ammoniumsalze nicht minder analog behandelte *Chlorzinn-Chlorkalium*, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, der Elektrolyse unterworfen; hiernach ergab sich als Mittel aus zehn Bestimmungen:

¹⁾ JB. f. 1885, 1892 (Trennung des Antimons vom Zinn). — ²⁾ Saures Oxalat, zum Unterschiede von dem früher (JB. f. 1881, 1152) empfohlenen neutralen.

$Sn = 118,7975$ ($Cl = 35,37$, $K = 39,03$). — Sodann unterwarf Sie 4) reines *Bromzinn* (*Tetrabromid*, $SnBr_4$) der Elektrolyse. Um dieses zu bereiten, wurde reines, gepulvertes Bankazinn am Rückflusskühler mit einer Lösung von Brom in Chloroform übergossen, nach der Einwirkung letzteres abdestillirt, der Rückstand wiederholt fractionirt und das bei 201° Destillirende in Anwendung genommen, von welchem letzteren direct in Wiegegäslchen destillirt wurde, die mit eingeschliflenem Stopfen versehen und vorher im Sandbade auf etwa 150° erhitzt waren. Die Wiegegäslchen standen sodann bis zum Gebrauch verschlossen über Phosphorsäureanhydrid und wurden sie hierzu vorsichtig unter einer Lösung von Ammonoxalat geöffnet, sowie später, nach erfolgter Auflösung und Versetzen der letzteren mit einer entsprechenden Menge von Oxalsäure¹⁾ die gewonnenen einzelnen Oxalatlösungen elektrolysirt. Die hierzu dienende Stromstärke betrug anfangs 8,10 oder 15 cem Knallgas pro Minute; sie wurde endlich bis auf 20 cem gesteigert. Das derart erhaltene Mittel aus zehn Versuchen war: $Sn = 118,7309$ ($Br = 79,76$). — Endlich haben Sie auch die Ueberführung von reinem Zinn in *Sulfid* bewirkt und den derart gebundenen Schwefel mittelst *Wasserstoffsuperoxyd*²⁾ bestimmt. Hierfür lösten Sie das nach Obigem aus alkalischer Schwefelnatriumlösung elektrolytisch abgeschiedene Zinn in Salzsäure, fügten eine zur Ueberführung in Chlorid berechnete Menge Eisenchloridlösung hinzu, füllten das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und wuschen den nach Vertreibung des letzteren durch Kohlensäure gesammelten Niederschlag so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr mit Nitroprussidnatrium reagirte. Nunmehr zersetzt man das Sulfid durch Salzsäure in der früher angegebenen Weise, resp. oxydirt den entweichenden Schwefelwasserstoff mittelst Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure, welche letztere als Baryumsulfat zu wägen ist. Hiernach war das Atomgewicht des Zinns im Mittel aus acht Versuchen: $Sn = 118,690$ mithin eine Zahl, die merklich kleiner als die obigen sich er

¹⁾ Zur Bildung des sauren Salzes vgl. Anm. ²⁾ a. v. S. — ³⁾ Classen und Bauer, JB. f. 1883, 1527 f. — ⁴⁾ Classen und Bauer, JB. f. 1883, 1528.

ant. Zur Erklärung dieser Anomalie recurrirten Sie auf eine Beobachtung (Anflug von Schwefel an der Kühlröhre), wonach wahrscheinlich während der Operation mit Wasserstoffsuperoxyd ein wenig Zinnchlorid durch die salzsauren Dämpfe mechanisch mitgerissen wird, das sich nunmehr mit ungenügenden Mengen Schwefelwasserstoff folgender Gleichung gemäß umsetzt: $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{SnCl}_2 + \text{S} + 2\text{HCl}$; mithin Schwefel sich abscheidet, der nicht zur Oxydation kommt. Läßt man aus diesem Grunde die gefundene Atomgewichtszahl als eine zuverlässige nicht gelten, so erhält man als Gesamtmittel aus den übrigen vier Versuchsreihen (im Ganzen 47 Einzelversuchen) für das Atomgewicht des Zinns die Zahl 118,7745; ferner als Gesamtmittel aus den Versuchsreihen 2) und 3) (deren einzelne Resultate deshalb als die genauesten gelten dürfen, weil einerseits die hierbei verwendeten Doppelsalze, gegenüber dem Zinnbromid, stabil sind, andererseits die Platingefäße, gegenüber dem Zinnoxid, durch keine nicht angegriffen werden) die etwas höhere Zahl: Zinn = 118,8034. Es dürfte deshalb $\text{Sn} = 118,8$ zu schreiben sein für Sauerstoff = 15,96, oder 119,1 für Sauerstoff = 16.

In einer Abhandlung über das Atomgewicht des Goldes wendete sich (G. Krüfs¹⁾) gegen die Bemerkungen von Thorpe und Laurie²⁾ zu Seinen³⁾ Untersuchungen, welche Er als unzulässig verwirft. Er zeigte, daß allerdings das Kaliumgoldbromid über Phosphorpentoxyd (nicht durch Erhitzen, was in Folge der Dissociationsfähigkeit des Salzes unzulässig erscheint) völlig wasserfrei erhalten werden könne, zumal wenn dasselbe durch Störung der Krystallisation (bis zur Bildung kleinerer Krystalle, aber nicht von verfilzten Nadeln) dargestellt wurde. Er erörterte ferner, daß auch Thorpe und Laurie bei Ihren Untersuchungen den atmosphärischen Staub zugestandenermaßen nicht völlig ausschließen können, welcher letztere ein Grund für den minimalen Gehalt an unverbundenem Gold eines jeden Kaliumgoldbromid-Präparates, in Folge dessen auch desjenigen von

¹⁾ Ber. 1889, 126. — ²⁾ JB. f. 1897, 61 ff. — ³⁾ Dasselbst, S. 59 ff.; vgl. auch dasselbst, S. 602 ff.

Thorpe und Laurie sei. — Krüfs hält mithin an der Zahl 196,64 für das Atomgewicht des Goldes fest.

K. Seubert¹⁾ bemerkte gegenüber der Arbeit von Dittmar und M'Arthur²⁾, welche sich in Folge Ihrer analytischen Untersuchungen auch mit der Bestimmung des *Atomgewichtes* von *Platin* beschäftigten (das Sie = 195 bei $H = 1$ fanden), daß Er Seine³⁾ für das letztere gegebene Zahl: Pt = 194,3 völlig aufrecht erhalten müsse, da die Reinheit der von Ihm untersuchten Salze nicht bezweifelt werden könne und aus den von Ihm gegebenen Analysen nicht willkürlich einige als weniger richtig unbeachtet gelassen werden dürften. Daß (wie Dittmar und M'Arthur fanden) die Berechnung des Chlorkaliums oder Chlorammoniums aus den analysirten betreffenden Doppelsalzen keine richtigen Resultate für die Atomgewichtsbestimmung des Platins giebt, bestätigte Seubert vollauf, da diese Methoden mit constanten Fehlerquellen behaftet seien, die für eine jede derselben die Berechnung eines besonderen energischen Factors erheischen.

Derselbe⁴⁾ hat eine neue⁵⁾ Bestimmung des *Atomgewichtes* von *Osmium* vorgenommen, und zwar mittelst der Analyse von *Kalium- und Ammoniumosmiumchlorid*. Letzteres Salz von der Formel $(NH_4)_2OsCl_6$ wurde auf die Weise rein dargestellt, daß, nachdem aus dem rothen Niederschlage der Ueberschuß an Salmiak durch eiskaltes Wasser entfernt war (erkennbar an der gesättigten gelben Farbe des Waschwassers), das zurückbleibende krystallinische Pulver in Wasser von 50° gelöst, die tief goldgelbe Lösung rasch filtrirt und über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume verdunstet wurde. Man erhält kleine, gut ausgebildete, octädrische Krystalle der neuen Verbindung von tiefrother, fast schwarzer Farbe, die ein hellrothes Pulver geben. Das *Kaliumosmiumchlorid*, K_2OsCl_6 , erhält man aus Osmiummetall (das durch Analyse des vorigen Salzes gewonnen war), wenn man es mit dem gleichen Gewicht reinen, aus Dicarbonat

¹⁾ Ber. 1888, 2179 bis 2187. — ²⁾ JB. f. 1887: analytische Chemie. —

³⁾ JB. f. 1881, 6. — ⁴⁾ Ber. 1888, 1839. — ⁵⁾ In der JB. f. 1881, 6 angeführten Abhandlung.

hergestellten Chlorkaliums innig mischt und das Gemisch im trockenen Chlorstrome glüht. Die erhaltene mennigrothe Salzmasse ist sodann nach dem Erkalten mit etwas Eiswasser (wie oben) anzulaugen, das Ungelöste mit lauwarmem Wasser aufzunehmen und die Lösung zur Krystallisation in gelinder Wärme verdunsten. Dieses Kaliumsalz, welches dem Ammoniumsalz durchaus analog, jedoch meistens in größeren Formen krystallisiert, ist in seinen Lösungen beständiger als letzteres. Zur Reduction des Ammoniumosmiumchlorids glüht man dasselbe im Wasserstoffstrome innerhalb des früher von Ihm ¹⁾ beschriebenen Apparates, wobei das Osmium als blaugrauer Schwamm hinterbleibt; der entweichende Salmiak, sowie die entstandene Salzsäure werden im Apparate zurückgehalten, sowie danach als Chlorsilber bestimmt. Bei der gleichen Operation mit Kaliumosmiumchlorid hat man natürlich ein Gemenge von Osmium mit Chlorkalium im Rückstande, welches letztere mit Wasser auszuwaschen und dann zu bestimmen ist. Danach wurde auch das Osmium gewogen, sowie ferner die Salzsäure aus dem Apparate bestimmt. Aus sämtlichen Analysen (im Ganzen sechs von vier Apparaten) leitete Er für das *Atomgewicht* des Osmiums die Zahl 191,12 ab, also ± 191 . Diese Zahl ist kleiner als diejenige des Iridiums = 152,5 und damit reiht sich das Osmium, in theoretischen Forderungen nach, nunmehr richtig in die Platinmetalle ein, da $Os (191) < Ir (192,5) < Pt (194,3) < Au (196,7)$ ²⁾.

V. Meyer ³⁾ schrieb einen Aufsatz über die Raoult'sche Methode ⁴⁾ der *Molekulargewichtsbestimmung*, in welcher Er zu dem Resultate kam, daß dieselbe zu empfehlen sei, und zwar hauptsächlich für nicht flüchtige, organische Verbindungen, wenn in Zimmertemperatur und mit Eisessig als Lösungsmittel gearbeitet wird. Belegzahlen wurden beigegeben für Naphtalin, Krensäure, Acetanilid und Benzil, sowie zu gleicher Zeit damit

¹⁾ In der JB. f. 1881, 6 angeführten Abhandlung. — ²⁾ Vgl. daselbst 3), ferner JB. f. 1878, 316 (Ir); Krüfs, JB. f. 1887, 59 f. (Au); Thorpe und Laurie, daselbst, S. 61 f. (Au). — ³⁾ Ber. 1888, 536. — ⁴⁾ JB. f. 1885, 1; f. 1886, 56.

constatirt, daß einige isomere Abkömmlinge des *Benzils* (der α - und β -Reihe) die gleiche Molekulargröße besitzen (siehe die folgende Mittheilung).

Ausführlicher (vgl. die vorige Mittheilung) erging sich K. Auwers¹⁾ über die Verwendbarkeit der Raoult'schen²⁾ Methode der *Molekulargewichtsbestimmung*. Er faßte die Bedingungen für das wirkliche Gelingen der betreffenden Laboratoriumsarbeiten in nachstehenden Punkten zusammen: 1) Zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel (Wasser, Eisessig, Benzol u. s. w.) darf keine chemische Wirkung möglich sein. Wird indeß ein hydrathbildender Körper in Wasser oder eine organische Base in Eisessig gelöst, von welchen Verbindungen die Aufnahmefähigkeit für Wasser resp. der Säure bekannt ist, so kann dennoch einfach die für die chemische Bindung verbrauchte Menge des Lösungsmittels, welche z. B. von dem Gewichte P Substanz fixirt werden, von dem gesammten Gewichte (L) des verwendeten Lösungsmittels abgezogen werden und somit das Molekulargewicht nach folgenden Gleichungen gefunden werden: $A = [c \cdot (L - l)] / [(P + l) \cdot 100]$, in welcher A die Temperaturerniedrigung bedeutet, welche 1 g Substanz in 100 g Lösungsmittel, und c diejenige, welche P g Substanz in L g desselben hervorbringt; sowie $M = T / A$, in welcher M das Molekulargewicht und T die „molekulare“ Temperaturerniedrigung vorstellt. Ferner gelten diese Gleichungen nur für stark verdünnte Lösungen, obwohl auch andererseits mit der Verdünnung nicht über ein bestimmtes (?) Maß hinausgegangen werden darf. Nur die oben genannten drei Lösungsmittel haben praktischen Werth, und zwar ist von diesen *Eisessig* am empfehlenswerthesten. Wasser dürfte am wenigsten praktisch sein, schon aus dem Grunde, weil es Hydrathbildung verankt, welche zwar nach obigen Betrachtungen meistens, aber doch nicht dann in Rechnung gebracht werden kann, wenn in Lösung andere Hydrate als im festen Zustande existiren. Die Anwendung von Benzol ist deshalb ebenfalls mehr beschränkt als die von Eisessig, weil

¹⁾ Ber., 1888, 701 bis 719. — ²⁾ JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56.

Alkohole, Phenole und Säuren damit unrichtige Resultate geben. den Eisessig noch insbesondere betrifft, so empfiehlt er sich aus dem Grunde, weil nicht (wie bei Wasser und Benzol) die Erniedrigung des Erstarrungspunktes mindestens $0,5^\circ$ betragen, um constant zu bleiben, sondern dass die betreffenden Lösungen bereits von den kleinsten Erniedrigungen des Erstarrungspunktes an dem Raoult'schen Gesetze folgen. Da im Uebrigen der Werth der molekularen Depression für kein untersuchtes Lösungsmittel eine constante Grösse ist, so ergibt sich mithin, dass hierdurch gewonnenen Werthe der Molekulargewichte keine absoluten, sondern nur Näherungswerthe sein können. Z. B. für Eisessig ist zwar durchschnittlich die molekulare Temperaturerniedrigung des Erstarrungspunktes annähernd $T = 39$; indessen liess man sehr häufig Werthe, die zwischen 36 und 40 schwanken, selbst 35 und 43 wurden beobachtet. Im Allgemeinen ergeben Versuchsdaten zu hohe, selten oder nie zu niedrige Zahlen. Allgemein würde man danach zu trachten haben, möglichst tiefe Depressionen zu erzielen, durch Anwendung von möglichst schwerer Substanz; für die Messung der Temperatur ist sodann ein Thermometer zu benutzen, welches von 0 bis 50° in $\frac{1}{10}$ Grade eingetheilt ist und bei welchem die Länge eines Centigrades etwas 4 mm beträgt. Damit der Eisessig nicht (was sonst mit starker Begierde geschieht) Wasser aus der Luft anziehen konnte, beschrieb Auerer ferner einen im Original durch Zeichnung dargestellten Apparat, in welchem das Lösungsmittel unter Vermeidung des Zutritts mit Gummistopfen sich befindet, welcher letztere jedoch Vorrichtungen für das Thermometer, ein Chlorcalciumrohr und zwei Glasröhren trägt, von denen eine zum Einwerfen eines Krystalles von Eisessig dient, die andere für eine Rührvorrichtung eingerichtet ist. Mit dem Thermometer liess sich unter Anwendung einer Lupe, durch ein Fernrohr Bestimmungen bis auf $\pm 0,01^\circ$ oder, in besonderen Fällen, höchstens $\pm 0,02^\circ$ genau ausführen. Mit diesem Apparat wurden die Molekulargewichte von Naphthalin, Pikrinsäure, Anilid, Benzil, sowie ferner der Diacetylverbindungen einerseits von α -Diphenylglyoxim¹⁾, andererseits von β -Diphenylglyoxim²⁾

1) JB. f. 1883, 988 f. — 2) Dasselbst, S. 989.

Abhresber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

bestimmt; dieselben ergaben in einigen Fällen ziemlich nahe mit der Theorie übereinstimmende, in anderen allerdings sich etwas weit davon entfernende Zahlen, immerhin aber solche, welche für diejenigen Fälle sich unbedingt als brauchbar erweisen, in welchen eine andere Methode der Molekulargewichtsbestimmung unmöglich ist oder auch, in welchen es sich darum handelt, zwischen einem Multiplum oder Submultiplum der Molekulargrößen zu entscheiden.

Auch A. F. Holleman ¹⁾ beschrieb einen *Apparat* für die Bestimmung des *Molekulargewichts* nach Raoult ²⁾, im Wesentlichen bestehend aus einem Reagensrohr, das in ein Stativ eingespannt werden kann und welches mit einem empfindlichen, in $\frac{1}{10}$ Grade getheilten Thermometer, sowie Rührer (in Form eines umgebogenen Glasstabes) versehen ist. Als Kühlgefäß für das Lösungsmittel (Eisessig) dient ein mit Eiswasser versehenes Becherglas, das am gleichen Stativ auf einem mit Drahtnetz versehenen Ringe steht und während des Versuches auf- und abgehoben wird, während Proberohr und Thermometer in ihrer Lage verbleiben. Zur Operation kühlt man die zu untersuchende Auflösung der betreffenden Substanz (in Eisessig) auf ungefähr $0,5^{\circ}$ unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels ab (unter Rühren), nimmt nunmehr das Becherglas gänzlich fort, bringt den Inhalt des Röhrchens (durch Einwerfen eines Krystalls von Eisessig) zum Erstarren und liest, nachdem man einige Augenblicke zur Ausgleichung der Krystallisationswärme gewartet, sowie gerührt hat, nunmehr mit einer Lupe die Erstarrungstemperatur ab. Die Kryställchen müssen sodann mit wenig lauwarmem Wasser wieder aufgethaut und muß der Versuch zweimal wiederholt werden. Die mitgetheilten Zahlen für einige organische Verbindungen beweisen das auch von Auwers (oben) Angeführte, wonach eine absolute Genauigkeit nicht stattfindet.

Ferner construirte J. F. Eijkman ³⁾ einen *Apparat* zur Bestimmung der Molekulargröße nach der Raoult'schen ⁴⁾ Methode. Er wählte als Lösungsmittel *Phenol*, nicht nur, weil es eine

¹⁾ Ber. 1883, 860. — ²⁾ JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — ³⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 964. — ⁴⁾ JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56.

große Lösungsfähigkeit für die meisten Körper besitzt, sondern auch einen derartigen (etwas oberhalb Zimmertemperatur gelegenen) Schmelzpunkt, daß die Abkühlung lediglich durch Luft möglich ist, sowie endlich auch eine hohe Molekulardepression. Der Apparat besteht aus einem Kölbchen von 10 ccm Inhalt, mit eingeschliffenem Thermometer, letzteres in $\frac{1}{10}$ Grade getheilt, innerhalb eines Umfanges von 5 Graden (für Phenol von 39 bis 34°). In das Kölbchen kommt für die Operation 0,002 Gramm-Molekül Substanz, sowie 6 bis 8 g Phenol; nachdem nunmehr gewogen ist und die Substanz sich gelöst hat, wird die Flüssigkeit zur partiellen Krystallisation gebracht, sodann durch Erwärmen soweit aufgethaut, daß nur noch wenige Krystalle sichtbar sind, und endlich durch Schütteln wieder erkaltet. Die Temperatur des Erstarrungspunktes mißt man sodann, nachdem die durch die Krystallisationswärme eingetretene Erhöhung sich ausgeglichen hat. — Auch bei Anwendung von Eisessig ist der Apparat zu gebrauchen; man hat dann natürlich das Kölbchen in ein Kältegemisch (Eiswasser oder dergleichen) zu tauchen. Des Einwerfens eines Krystalles des Lösungsmittels bedarf es nach diesem Verfahren nicht; ebensowenig einer Rührvorrichtung. Die hiermit ausgeführten Bestimmungen betreffen eine Reihe von Phenolen, Naphtalin, Benzoësäure, Alkaloide und Pflanzenstoffe.

Auch E. Beckmann¹⁾ beschäftigte sich eingehend mit der Methode der *Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung*²⁾. Der von Ihm dazu benutzte Apparat ist dem von Auwers³⁾ sehr ähnlich und besitzt wie derjenige von Hentschel⁴⁾ eine seitliche Oeffnung zum Einbringen der Substanz nebst Auflösungsmittel. Außerdem construirte Er für die Einführung von Flüssigkeiten noch eine Vorrichtung, wesentlich bestehend aus einem Röhrchen mit angeschmolzener und umgebogener Capillare, welche durch Ansaugen gefüllt und durch Einblasen entleert wird (in den Apparat). Eine besondere Sorg-

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 638 bis 645; 715 bis 743. — ²⁾ JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — ³⁾ Dieser JB., S. 112 f. — ⁴⁾ Dieser JB., S. 117 f.

falt verwendete Er zur Herstellung eines empfindlichen *Thermometers*, welches mit einer in $^{\circ}/_{100}$ Grade getheilten Scala versehen war und im Uebrigen derart construirt, daß aus einem mit dem eigentlichen Thermometer verbundenen Reservegefäß Quecksilber in eine Capillare bis zu der Höhe treten konnte, welche zur Bestimmung der nöthigen Temperatur gerade ausreichte; umgekehrt aber auch in dieses zurückgeschleudert werden konnte, wenn es sich um die Bestimmung niederer Temperaturgrade handelte. Auf die Weise liefs sich ohne Schwierigkeit von -6 bis $+60^{\circ}$ eine jede Wärmomessung für den vorliegenden Zweck ausführen. Die mit diesem Apparate ausgeführten Bestimmungen, welche des einzelnen hier nicht wiedergegeben werden können, ergaben allgemein, daß nicht nur mit Eisessig, sondern auch, gegenüber den Versuchen von Auwers und Meyer¹⁾, mit Wasser und Benzol gute Resultate erhalten werden, vorausgesetzt, daß die Lösungen genügend (?) verdünnt sind. Besondere Schwierigkeiten (mit Benzol als Lösungsmittel) finden sich indeß bei *Alkoholen*, *Phenol* und *Benzoësäure*, während *Aldehyde*, *Ketone*, *Campher* und die *Orime*²⁾ die für das einfache Molekül geforderten Zahlen gaben, immer bei entsprechender Verdünnung. Letzteres war auch der Fall bei *Chloralverbindungen*, sowohl mit Benzol als Eisessig, sowie nicht minder bei *Kohlenwasserstoffen* (Benzol und Naphthalin). — Daß für die Molekulargewichtsbestimmungen nach Raoult verdünnte Lösungen in Anwendung kommen müssen, erklärt sich daher, daß bei zunehmender Concentration der Gefrierpunkt des Lösungsmittels mehr und mehr sinkt. Dem entsprechend sinkt dabei die molekulare Temperaturerniedrigung, oder es steigt, falls diese nach Raoult als constant betrachtet wird, umgekehrt das hierdurch bestimmte Molekulargewicht. Nach einer Formel von van't Hoff berechnet sich diese molekulare Erniedrigung durch den Ausdruck $(T^2/W) \cdot 0,02$, worin T die Erstarrungstemperatur, vom absoluten Nullpunkt aus gezählt, und W die latente Schmelz- (= Erstarrungs-) Wärme bedeutet. In-

¹⁾ Dicaer JB., S. 111 f. — ²⁾ JB. f. 1882, 743, 756; f. 1883, 634, 971; f. 1886, 1092 f.

des werden die hierdurch hervorgerufenen Aenderungen wieder dadurch zum grössten Theil compensirt, daß die specifische Wärme einer Substanz im flüssigen Zustande meist grösser ist als im festen. — Zum Schluss empfahl Beckmann als Lösungsmittel für die in Rede stehenden Untersuchungen vor Allem das Wasser, als die neutralste und (für Molekülverbindungen) am meisten dissociirende Substanz, sodann Eisessig, während Benzol, wegen seiner geringen, dissociirenden Kraft nur mit Vorsicht anzuwenden ist.

W. Ramsay¹⁾ benutzte die Raoult'sche Methode²⁾ zur Bestimmung des Molekulargewichtes von salpetriger Säure (Stickstofftrioxyd) und Untersalpetersäure. Der von Ihm dazu benutzte Apparat bestand im Wesentlichen in einem weiten, mit Kautschukstopfen versehenen Reagenrohr, durch welches ein Thermometer und ein Rührer ging und welches von einem Becherglase umgeben wurde, in das die zur Abkühlung dienende Flüssigkeit kam. Der Versuch ging sodann in der Weise von statten, daß ein kleines Röhrchen, enthaltend $\pm 1\frac{1}{2}$ g Untersalpetersäure, in Eisessig, der als Lösungsmittel diente, zerdrückt und die erhaltene Depression beobachtet wurde. Aus mehreren Bestimmungen dieser Art fand Er das Molekulargewicht der Untersalpetersäure = 92 im Mittel, also in Uebereinstimmung mit der für N_2O_4 theoretisch geforderten Grösse. Da durch die ungleichen, zur Untersuchung kommenden Mengen Untersalpetersäure verschieden verdünnte Eisessiglösungen erhalten wurden, so läßt sich also hiernach behaupten, daß dieselbe in Lösung stets als N_2O_4 und nicht auch in anderer Form (etwa N_3O_6 , N_4O_8 u. s. w.) enthalten sei. — Die in gleicher Art mit salpetriger Säure angestellten Versuche führten zu keinem Resultat, aus Gründen der leichten Dissociirbarkeit dieses Körpers, die schon bei 16° erfolgt; gewonnen wurde derselbe für vorliegenden Zweck durch Einleiten von Stickoxyd in die in Eisessig gelöste Untersalpetersäure.

W. Hentschel³⁾ prüfte eine Reihe von Estern der

1) Chem. Soc. J. 53, 621. — 2) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — 3) Zeitschr. phys. Chem. 2. 306.

[illegible]

1. H_2SO_4 (konz.) + Fe → FeSO_4 + H_2 (Gefahr!)
 2. H_2SO_4 (konz.) + Fe → $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + SO_2 (Gefahr!)
 3. H_2SO_4 (konz.) + Fe → $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + H_2 (Gefahr!)
 4. H_2SO_4 (konz.) + Fe → $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + SO_2 + H_2 (Gefahr!)
 5. H_2SO_4 (konz.) + Fe → $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + SO_2 + H_2 (Gefahr!)
 6. H_2SO_4 (konz.) + Fe → $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + SO_2 + H_2 (Gefahr!)
 7. H_2SO_4 (konz.) + Fe → $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + SO_2 + H_2 (Gefahr!)
 8. H_2SO_4 (konz.) + Fe → $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + SO_2 + H_2 (Gefahr!)
 9. H_2SO_4 (konz.) + Fe → $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + SO_2 + H_2 (Gefahr!)
 10. H_2SO_4 (konz.) + Fe → $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + SO_2 + H_2 (Gefahr!)

Der Substanz als *Dichlorameisensäure-Trichloräthyläther* bezeichnete Körper gab sowohl in Eisessig als auch in Benzol eine Zahl, die der Hälfte seines aus der Bildungsweise berechneten Molekulargewichts $= \frac{1}{2} C_4 H_2 Cl_4$ entsprach. Es scheint daher diese Verbindung nicht einheitlich, sondern eine Mischung von Chlorameisensäure-Monochlor- und Dichloräthyläther zu sein. *Paraldehyd* erwies sich, sowohl in Benzol als auch in Eisessig untersucht, der gebräuchlich Annahme entsprechend, als trimolekularer Aldehyd und au

¹ JB. f. 196, 11, f. 199, 56. — ² S. 113. — ³ JB. f. 197, 152.

Ameisensäure-Methyl- sowie -Perchlormethyläther zeigten in beiden Lösungsmitteln die übliche Molekularformel.

K. Auwers und V. Meyer¹⁾ haben auf Grundlage der Raoult'schen Methode²⁾ die Bestimmung des *Molekulargewichtes* von *Acetoxim*³⁾ vorgenommen, und zwar in Rücksicht auf das Resultat von Beckmann⁴⁾, welcher nach der gleichen Methode die Molekulargröße dieses Körpers zu dem Doppelten der gebräuchlichen Formel, d. h. $= (C_3H_7NO)_2$ gefunden hatte. Im Gegensatz zu Letzterem, welcher als Lösungsmittel Benzol verwendete, haben Erstere nunmehr constatirt, daß bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel eine Depression des Erstarrungspunktes erhalten wird, welcher der normalen Formel des Acetoxims entspricht. Als Mittel aus sieben Versuchen ergab sich für das Molekulargewicht: $M = 77$, während die Theorie 73 verlangt. — Uebrigens kam auch E. Beckmann⁵⁾ später zu dem mit Auwers und Meyer übereinstimmenden Resultat, betreffs der Molekulargröße von *Acetoxim*; auch *Benzaldoxim*⁶⁾ besitzt nach Ihm die einfache Molekulargröße $= C_6H_5CH=NOH$.

H. T. Brown und G. H. Morris⁷⁾ bestimmten die *Molekulargewichte* von *Kohlenhydraten* mittelst der Raoult'schen Methode⁸⁾. Sie verwendeten Wasser als Lösungsmittel und fanden es dabei unnöthig, die Luft völlig abzuschließen⁹⁾. Das von Ihnen benutzte Thermometer war in $\frac{1}{20}$ Grade getheilt und liefs sich mit Hülfe eines Fernrohres damit noch $\frac{1}{200}$ Grad ablesen, resp. schätzen. Das zum Ausfrierenlassen benutzte Becherglas (400 ccm Inhalt), in welches circa 120 ccm Lösung kamen, war mit einem Kautschukstopfen verschlossen, welcher drei Oeffnungen trug, für Thermometer, Rührer, sowie zum Einwerfen eines Stückchens Eis (aus der gleichen Lösung), behufs Einleitung der Krystallisation nach der Abkühlung. Letztere geschah durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz. Ehe abgelesen wurde, mußte natürlich die durch die latente Schmelzwärme (= Erstarrungswärme) beim Erstarren

1) Ber. 1888, 1068. — 2) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — 3) JB. f. 1882, 756. — 4) Dieser JB.: Azoverbindungen (Isonitrosoverbindungen). — 5) Ber. 1888, 1163. — 6) JB. f. 1882, 743; f. 1883, 971. — 7) Chem. Soc. J. 53, 610 bis 621. — 8) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — 9) Vgl. Auwers, diesen JB., S. 112 f.

hervorgehobene Temperaturerhöhung wieder ausgeglichen sein. *Dextrose* ergab als Mittel aus neun Versuchen $M = 180,2$ ($C_6H_{12}O_6 = 180$), allerdings in den Grenzen von 177 bis 184 schwankend, und zwar in Lösungen verschiedener Stärke: 12,616 g *Dextrose* in 92,25 g Wasser, 8,3704 g in 94,86 g und 4,1140 g in 97,47 g; von welchen die am meisten verdünnte die höheren Zahlen für M lieferte. Sie constatirten dabei zugleich, daß Lösungen, welche zum Theil frisch bereitet waren, zum Theil einige Zeit lang gestanden hatten und in Folge dessen verschiedene *Birotation* zeigten, dennoch nach obiger Methode das gleiche Molekulargewicht ergaben; es kann mithin das verschiedene optische Verhalten von *Traubenzuckerlösungen* gleicher Concentration nicht darauf zurückgeführt werden, daß bei längerem Stehen derselben etwa Doppelmoleküle von *Dextrose* sich bilden würden. — *Rohrzucker* zeigte in Auflösungen von resp. 10,141 g in 93,77 g Wasser, 8,2580 g in 94,93 g und 6,064 g in 96,28 g ein zwischen den Zahlen 333 und 345 schwankendes Molekulargewicht; im Mittel aus neun Versuchen war $M = 337,5$ ($C_{12}H_{22}O_{11} = 342$), also eine mit der gebräuchlichen Formel genügend übereinstimmende Größe. *Invertzucker* ergab bei Anwendung einer Lösung von 5,344 g Substanz in 96,72 g Wasser für M im Mittel aus drei Versuchen 174,3 (berechnet: $M = 180$), während *Maltose* in neun Versuchen, bei drei verschieden concentrirten Lösungen (15,785 g Substanz in 90,4 g Wasser, 10,499 g in 93,68 g und 5,124 g in 96,89 g) stets die gleiche Zahl: $M = 322$ lieferte ($C_{12}H_{22}O_{11} = 342$). Auch *Milhzucker* gab nach drei Versuchen stets $M = 345$ (berechnet 342), während *Arabinose*, ebenfalls nach drei Versuchen, die Zahlen 149,6 und 150,7 aufwies; wodurch letzterer, in Uebereinstimmung mit Kiliani's Untersuchungen ¹⁾, die Formel $C_5H_{10}O_5$ (berechnet: $M = 150$) beizulegen wäre. Für *Raffinose* entschieden Sie Sich in Uebereinstimmung mit den neueren Untersuchungen von Tollens und Mayer ²⁾ für die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5 H_2O$, obschon die gefundene Zahl für M ($= 528$ im Mittel) dennoch erheblich von der theoretisch geforderten

¹⁾ JB. f. 1887, 2248 f. (*Arabinose*). — ²⁾ Dieser JB., folgende Seite.

($M = 594$) abwich. Endlich fanden Sie für *Mannitol* bei drei Versuchen stets $M = 181$, während die Theorie für $C_6H_{14}O_6$ $M = 182$ fordert.

B. Tollens und F. Mayer¹⁾ haben mittelst des von Auwers²⁾ beschriebenen, unbedeutend modificirten Apparates die *Molekulargröße* von *Raffinose*³⁾, *Hexamethylenamin* und *Formaldehyd* bestimmt, auf Grundlage des Raoult'schen⁴⁾ Gesetzes, indem Sie als Lösungsmittel für diese Körper Wasser benutzten, da Eisessig dieselben fast gar nicht löst, resp. sie hatte zersetzen können. Es ergab sich, daß für die Raffinose die einfachere Formel $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5 H_2O$ als richtig anzunehmen ist, gegenüber der von Tollens und Rischbiet⁵⁾ vertretenen $(C_{18}H_{32}O_{16})_{12} \cdot 10 H_2O$. Für Hexamethylenamin⁶⁾ war das Resultat ein ziemlich unbestimmtes, indess dürfte die übliche Formel gegenüber der halb so großen die höchste Wahrscheinlichkeit für sich haben. Was endlich den *Formaldehyd* betrifft, welcher durch Erhitzen von Oxymethylen mit Wasser im Rohr zwischen 130 und 150° erhalten worden war, so zeigte es sich, daß derselbe wirklich während einiger Tage in wässriger Lösung als solcher bestehen kann. Auch geht nach diesen Versuchen das *Oxymethylen* nicht nur beim Verdampfen⁷⁾, sondern im Gegensatz zu früheren⁸⁾ Untersuchungen auch beim Erhitzen seiner Lösung in Formaldehyd über. Letzterer zeigte sich beim Stehen seiner Lösung selbst nach sechs Monaten noch nicht wieder polymerisirt, welches nicht nur durch die hiernach unverändert gebliebene Molekulargröße, sondern auch durch die reducirenden Eigenschaften der betreffenden Lösungen erkannt wurde. Eine weiter ausgeführte Untersuchung über den Formaldehyd lehrte zudem, daß, wenn man eine concentrirtere Lösung desselben (100 g 57 procentige Lösung wurde benutzt) im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten läßt, man neben ausgeschiedenen Flocken eine Flüssigkeit erhält, in welcher man auf Grundlage der Bestim-

¹⁾ Ber. 1888, 1566, 3503. — ²⁾ Oben, S. 113. — ³⁾ JB. f. 1876, 872; f. 1885, 1751, 1752, 2147 (Pluszucker). — ⁴⁾ JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — ⁵⁾ JB. f. 1886, 2127 f. — ⁶⁾ JB. f. 1884, 1024 f. — ⁷⁾ Siehe die JB. f. 1882, 133 ausgezogene Abhandlung. — ⁸⁾ Dasselbst.

mung der Molekulargröße nach Raoult einen condensirten *Formaldehyd* (*Paraformaldehyd*) wahrscheinlich der Formel $(\text{CH}_2\text{O})_x$ anzunehmen hat. Läßt man indess diese Flüssigkeit auch nur geringe Zeit ($2\frac{1}{2}$ Stunden bis einen Tag) hindurch stehen, so enthält sie wieder den Formaldehyd der einfachen Molekulargröße. Formaldehyd existirt also nach vorliegenden Untersuchungen in drei Modificationen, der Zusammensetzung CH_2O , $(\text{CH}_2\text{O})_2$ (Paraformaldehyd) und $(\text{CH}_2\text{O})_3$ (Oxymethylen) entsprechend¹⁾.

B. Tollens, F. Mayer und H. Wheeler²⁾ untersuchten ferner im Anschluß an obige Mittheilungen die *Molekulargröße* von *Arabinose*³⁾ und *Xylose* (*Holzzucker*)⁴⁾ mittelst der Raoult'schen Methode (l. c.). Sie fanden für dieselben fast die gleiche Zahl, nämlich 155,1 für Arabinose (berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$: $M = 150$) resp. 154,1 für Holzzucker, wonach also diese Körper das gleiche Molekül $= \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ repräsentiren. Diese bilden daher die ersten und einzigen Repräsentanten der Kohlenhydrate mit C_5 . Sie fanden bei dieser Operation, daß es für *Gefrierpunktsbestimmungen* zweckmäßig sei, das betreffende Gefäß nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung, sowie sorgfältigem Abtrocknen in eine Watteumhüllung (ein mit Watte beschicktes Becherglas) zu bringen, innerhalb deren man auf längere Zeit völlige Constanz des Quecksilberfadens beobachten kann. Ferner muß zur Controle das betreffende Lösungsmittel (im vorliegenden Falle Wasser) für sich neben der Lösung gleichmäßig auf seine Erstarrungstemperatur untersucht werden, z. B. in der Art, daß gleiche Mengen einer jeden Flüssigkeit (am besten in mit Ringmarke versehenen gleichförmigen Bechergläsern) in Anwendung kommen. So zeigte Wasser an dem betreffenden, in $\frac{1}{10}$ Grade getheilten Thermometer, je nach der Behandlung (ob in der Kältemischung verbleibend, ob in frischem Eiswasser, ob an offener Luft, ob in der Watteumhüllung stehend) einen zwischen $+0,35$

¹⁾ Vgl. auch Pratesi, JB. f. 1884, 1025 f. — ²⁾ Ber. 1883, 3503. —

³⁾ Kiliani, JB. f. 1880, 1019; f. 1887, 2248 f.; siehe auch diesen JB. Brown und Morris, S. 119 f. — ⁴⁾ Koch, in der JB. f. 1886, 1809 angeführten Abhandlung.

mit $\pm 0,41$ schwankenden Erstarrungspunkt; eine wässrige Formaldehydlösung einen solchen von $-1,20$ bis $-1,24$. Die Abweichung für das Molekulargewicht von *Formaldehyd* ($= 30$) schwankt danach zwischen 34,4 und 32,1.

E. Paternò und R. Nasini¹⁾ haben die *Molekulargewichtsbestimmung* von *Schwefel*, *Phosphor*, *Brom* und *Jod* mit Hülfe der Raoult'schen²⁾ Gesetzmäßigkeit vorgenommen. Für Schwefel verwendeten Sie Lösungen in Benzol, für Brom solche in Wasser und Essigsäure, sowie für Jod in Benzol und Essigsäure. Die Lösungen waren stark verdünnt, derart, dass in einem Liter der bekannten Lösung sich 2,28 g Schwefel befanden. Diese, sowie auch etwas stärkere Lösungen gaben einen Coëfficienten der Temperaturerniedrigung (0,26 im Mittel), welcher zur Molekulargewichtszahl S_8 führte (Molekulareerniedrigung 50,5 im Mittel), also auch der nach der Dampfdichte bei 500° berechneten. Dieses Resultat erscheint um so interessanter, als auch im Liter Schwefeldampf bei 500° unter Atmosphärendruck 3 g Schwefel enthalten sind und mithin die Analogie zwischen Gasen und verdünnten Lösungen erhärtet³⁾. — Für *Brom* wurde gefunden: 1. in wässriger Lösung, bei der Concentration 1,391 der Erniedrigungscoëfficient 0,115 resp. die molekulare Erniedrigung 18,40 ($= Br_2$); 2. für Lösungen in Eisessig, bei der Concentration 1,711 der Erniedrigungscoëfficient 0,2513 und die molekulare Erniedrigung 40,21 ($= Br_2$). Es scheint hiernach, als ob die Neigung des Broms, mit Wasser ein Hydrat zu bilden, für die in Rede stehende Molekulargewichtsbestimmung keine Bedeutung habe. Für *Jod* fand sich, dass, wenn 1. in Benzollösung operirt wird, nur für sehr verdünnte Lösungen (Concentration 0,5599) ein Erniedrigungscoëfficient auftritt (0,1877), welcher der Molekulargewichtszahl J_2 (molekulare Erniedrigung $= 49,62$) entspricht; operirten sie jedoch 2. mit Lösungen in Eisessig, so fanden sich bei verschiedenen Concentrationen (0,8707; 0,8376; 0,4849) stets Coëfficienten, zwischen welchen die geforderte Gröfse (± 40) in der Mitte lag, wenn für J resp. J_2 berechnet wurde (molekulare Er-

¹⁾ Berz. 1888, 2153; Gazz. chim. ital. 18, 179. — ²⁾ JB. f. 1884, 119 ff.; 1885, 97 f. — ³⁾ Vgl. van't Hoff, JB. f. 1887, 189.

niedrigung für J_2 : 50,90; 51,45; 49,76; für J : 25,49; 25,72; 24,88). Hiernach müßte also auch das Molekül des Jods eine zwischen J_2 und J liegende GröÙe vorstellen. Endlich erhielten Sie mit Lösungen von *Phosphor* in Benzol Zahlen (Concentration 1,158; Erniedrigungscoefficient 0,5526; molekulare Erniedrigung: 34,26 für P_2 und 68,52 für P_4), zwischen welchen analog die geforderte GröÙe der molekularen Erniedrigung (± 49) in der Mitte, und zwar für die Formeln P_2 und P_4 lag.

H. Biltz¹⁾ kam in einer Untersuchung über den Einfluß der Gestalt des Gefäßes bei *Dichtebestimmungen* unvollständig vergaster *Dämpfe* nach dem Gasverdrängungsverfahren²⁾ zu folgenden Resultaten. Die mittelst Schwefel bei 518°, sowie mittelst Methylenbromür bei 100° ausgeführten Versuche ergaben zunächst, daß, während die Dichtewerthe bei *völlig* vergastem Dampfe von der Versuchstemperatur unabhängig sind, dieselben bei unvollkommener Vergasung mit Zunahme der Temperatur abnehmen und mit einer Abnahme derselben wachsen. Die GröÙe der Menge an Substanz ist ferner bei normal vergastem Dampfe ohne Bedeutung, es wächst dagegen bei abnormer Vergasung der Werth der Dichte mit der Vermehrung an Substanz und nimmt umgekehrt ab mit einer Verringerung an letzterer. Bei unvollkommener Vergasung ist endlich auch die Gestalt des *Gefäßes* von Einfluß. Man erhält in einem weiten GefäÙe (Glaskugel von 7,5 cm Durchmesser mit 26 cm langem Stiel) durchweg niedrigere Zahlen für d , als in einem engeren (Glaskugel von 3,3 cm resp. 2,2 cm Durchmesser mit Stiel von 30 resp. 27 cm Länge). Diese Thatsachen sind besonders von Wichtigkeit, wenn es sich um Körper handelt, welche beim Erhitzen *Dissociation* erleiden.

C. Schall³⁾ vermerkte einige Verbesserungen an Seinem⁴⁾ *Apparat* zur Bestimmung der *Dampfdichte*. An Stelle eines geschlossenen Manometers verwendete Er nunmehr ein offenes, dessen beide Schenkel durch Kautschuck verbunden sind, und worin sich eine Quecksilbersäule von 80 bis 90 cm Länge befindet.

¹⁾ Ber. 1888, 2772. — ²⁾ JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f. — ³⁾ Ber. 1888, 100. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 66.

mitgetheilten Belegzahlen für Jod und α -Naphtol zeigten folgende Werthe.

A. Scott¹⁾ bestimmte für folgende Körper nach der Gas-ängungsmethode die *Dampfdichten* für sehr hohe Tempera-; der dazu dienende *Apparat* bestand aus Platin und war be mittelst gebrannter Magnesia in ein Eisenrohr einge-. Die Resultate, d. h. die daraus berechneten *Molekular-ite*, sind in nachstehender Tabelle enthalten; es geht daraus r, dafs auch *Natrium* und *Kalium* (außer Quecksilber) ein mit Atomgewicht zusammenfallendes Molekulargewicht besitzen.

S u b s t a n z	Molekulargewichte		Abgeleitete Formel
	gefunden	berechnet	
m	25,5	23,0	Na
l	37,7	39,0	K
ilber	203,0	200,0	Hg
fel	67,8	64,0	S ₂
.	179,8	254,0	(J ₂ + 2 J)
ium	267,0	260,0	Cs J
äsium	179,2	168,5	Cs Cl
idium	221,6	212,3	Rb J
ubidium	139,4	120,8	Rb Cl
ium	184,1	166,0	K J
ilber	160,8	143,5	Ag Cl
lei	262,7	278,0	Pb Cl ₂
nchlorür	132,3	126,0	Mn Cl ₂
hlorid	136,1	162,5	Fe Cl ₃
chlorid	154,9	158,5	Cr Cl ₃
admium	242,2	272,0	Cd Br ₂
mium	251,1	366,0	(Cd J ₂ + Cd + J + J)
felquecksilber	161,8	264,0	(2 Hg + S ₂)
ilberchlorür	193,7	235,0	(2 Hg + Cl ₂)
ilberchlorid	155,6	271,0	Hg + Cl ₂ *)

Bei beiden Substanzen waren Mischungen von Quecksilber, Chlor was Quecksilberchlorid entstanden.

in. Phys. Beibl. 12, 411.

A. Halasz¹⁾ bestimmte die Dichte des *Salzsäuregases* nach der Methode von Bunsen bei folgenden Temperaturen zu folgenden Größen: bei 19° zu $d = 1,26409$; bei 50° zu $d = 1,25714$ und bei 100° zu $d = 1,25652$. Die theoretische Dichte beträgt 1,25876, wenn $O = 31,92$ und $HCl = 36,37$ gesetzt wird.

H. Biltz²⁾ hat eine Methode ausgearbeitet, das *Molekulargewicht flüchtiger Chloride* zu bestimmen, derart, daß das Chlorid aus dem abzuwägenden Metall in der Birne des Meyer'schen³⁾ Dampfdichteapparates (nach der Luftverdrängungsmethode) durch einen hinzuzuleitenden Chlorstrom selbst erzeugt wird. Die Anordnung des hierzu verwendeten modificirten Apparates ist ohne Zeichnung nicht wiederzugeben; es kann hier nur in Betreff der Ausführung der Operation erwähnt werden, daß zuvörderst derselbe mit (über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid) getrocknetem Chlor gefüllt und das Metall unmittelbar vor dem Versuche eingeführt wurde. Durch diese eintretende Volumverminderung oder -vermehrung, welche an einer mit Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit versehenen U-förmigen Gasbürette gemessen wurde, ließ sich dann die Dichte feststellen. Bezeichnet nämlich s die abgewogene Menge des Metalls, x die im Molekül vorkommende Menge des festen (Metall), y die des gasförmigen (Chlor oder auch andere Metalloide) Bestandtheils der Verbindung, so ist das beim Versuch verbrauchte Gewicht des gasförmigen Componenten $s \cdot y \cdot x$. Ist ferner r das Gewicht eines Cubikcentimeters des verbrauchten Gases (Chlor u. s. w.) bei 0° und 760 mm, so ist das Volumen desselben $(s \cdot y) / (x \cdot r)$. Wird letzteres mit A bezeichnet und wird auf Normaldruck und -temperatur reducirt, so ist $A = [s \cdot y \cdot 760 (1 + 0,00367 t)] / (\alpha \cdot r \cdot b)$. Statt dieses Volumens hat sich jedoch ein entsprechendes von dem Dampfe der Verbindung (des Chlorides) = B gebildet. Schreibt man die Differenz $A - B = \pm C$, so ist letzteres C , seiner Menge resp. seinem Vorzeichen nach, an der Bürette abzulesen; B wird dann $= A \mp C$; womit sämtliche Daten zur Bestim-

¹⁾ Ber. (Ausz.) 1888, 659. — ²⁾ Ber. 1888, 2766. — ³⁾ JB. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f.

zung der Dichte ¹⁾ gegeben sind, natürlich unter Berücksichtigung der betreffenden Tensionen der Sperrflüssigkeiten der Bürette (Schwefelsäure für die Behandlung mit Chlor). Nach dieser Methode wurde für *Indiumchlorid* gefunden: $d = 7,565$ (bei Hellrothgluth; berechnet 7,60 für InCl_3); für *Eisenchlorid* bei 518° : $d = 9,388$ ²⁾.

Die Abhandlung von M. Loeb ³⁾ über das *Molekulargewicht des Jods* in Lösungen ist unter diesem Titel auch an einem anderen Orte ⁴⁾ erschienen.

H. Biltz ⁵⁾ bestimmte die Molekulargröße des *Schwefels* nach dem Gasverdrängungsverfahren ⁶⁾, sowie nach der Dumas'schen Methode bei hohen Temperaturen. Er fand zunächst, daß beide Methoden bei entsprechenden Wärmegraden durchaus nicht übereinstimmende Werthe lieferten; während nämlich das Verfahren nach Dumas constante Werthe ergab, waren diejenigen nach Meyer ⁶⁾ unter sich ohne jede Uebereinstimmung und außerdem kleiner als die anderen. Dies legte Er der letzteren Methode zur Last, d. h. Er ist der Ansicht, daß bei dem Gasverdrängungsverfahren (welches bei Seinen Untersuchungen innerhalb einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen wurde) die Moleküle des indifferenten Gases einen Einfluß auf diejenigen des zu vergasenden Körpers auszuüben vermögen ⁷⁾. Es würde demzufolge ein Unterschied zu Tage treten in den für die Dichte gewonnenen Zahlen, je nachdem mehr oder weniger Substanz zur Vergasung kam. Dies war in der That der Fall, und zwar zeigte es sich, daß bei Anwendung einer größeren Substanzmenge die Dichte größer, bei einer kleineren kleiner ausfalle, natürlich bei gleichbleibender Temperatur. So schwankte z. B. die Dichte d mit

¹⁾ Vgl. die Formel JB. f. 1878, 32, in welcher natürlich V durch das obige B , die Zahl 0,001293 durch die entsprechende für Chlor u. s. w. zu ersetzen ist, für w die Tension des Schwefelsäuredampfes und endlich für S die aus dem angewendeten Metall zu berechnende Substanzmenge zu schreiben ist. — ²⁾ Vgl. Grünwald und V. Meyer, diesen JB., S. 133 ff. — ³⁾ Dieser JB., S. 74 ff. — ⁴⁾ Chem. Soc. J. 53, 805. — ⁵⁾ Ber. 1888, 2013; ausführlicher Zeitschr. phys. Chem. 2, 920. — ⁶⁾ V. Meyer, JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f. — ⁷⁾ Dieser Einfluß besteht nach Biltz darin, daß der indifferente Stickstoff die Moleküle S_8 zu zerlegen, resp. auch ein größeres Molekül anzuhäufen (?) im Stande ist.

einer Substanzmenge von 0,1067 bis herab zu 0,0450 in Werthen von 7,104 bis zu 4,509, wenn bei 518° nach der Gasverdrängungsmethode gearbeitet wurde. Und wenn ferner bei der Bestimmung nach Dumas eine derart geringe Menge Substanz zur Anwendung kam, daß von dessen Gase aus dem zu verwendenden Kugelgefäß, welches vorher mit Stickstoff gefüllt war, der letztere nicht völlig verdrängt werden konnte, so traten bei gleicher Temperatur ähnliche Schwankungen für d ein. — Die mittleren Werthe, welche nach Dumas' Methode gefunden wurden bei den Temperaturen, ansteigend von 468 bis 606°, sind in folgender Tabelle enthalten.

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
467,9°	7,937	523,0°	7,086
480,5	7,448	534,4	6,975
487,4	7,301	580,9	5,907
501,7	7,015	580,9	5,412
518,0	7,036	606,0	4,734

Somit wäre dargethan, daß bei genügend hohen Temperaturen der Schwefel allerdings als einfacheres Molekül S_2 existirt (berechnet $d = 4,432$); aber da nun bei anderen, niederen Temperaturen die Dichten für S_8 , ferner auch für S_7 und S_5 gefunden werden, so schließt Biltz, daß nur die bekannte Dichte zwischen 900 und 1000°, der die Formel S_2 entspricht, die wahre Molekulargröße anzeige, weil sie innerhalb weiter Temperaturgrenzen sich als constant erweise. — Für die Operation verwendete Er reinen Handelsschwefel, der noch einmal destillirt war, sowie einen Apparat, der im Wesentlichen aus dem von V. Meyer¹⁾ construirten bestand, nur mit einem von der Birne ausgehenden Glasrohre versehen war, mittelst dessen Stickstoff in das Gefäß eingeleitet werden konnte. Die Erhitzung geschah mittelst Phosphorpentasulfid für 518°, resp. Zinnchlorür für die höchste Tem-

¹⁾ JB. f. 1878, 30 f.

peratur 606°, wie des Näheren in der Abhandlung von Grönwald und V. Meyer¹⁾ ausgeführt worden ist; nur ist zu bemerken, daß der Schwefelphosphor aus Schwefelblumen und amorphem Phosphor, welche auf den Boden des eisernen Erhitzungsgefäßes kamen, in diesem selbst bereitet wurde. Für die zwischen den genannten Graden liegenden Temperaturen benutzte er ein Luftbad (*Ofen*) nach Loth. Meyer²⁾, dessen äußerer Cylinder eine Höhe von 40 cm und einen Durchmesser von 17 cm besaß und der an seinem oberen Rande einen Blechring von 40 cm Breite trug, an dessen innerem Rande ein nach unten gehender, 9 cm weiter und 32.5 cm hoher Cylinder befestigt war. Das Ganze kam auf ein entsprechendes, unten geschlossenes, cylinderförmiges, mit 20 cm hohen Füßen versehenes Gestell, welches oben in schräg nach auswärts gebogene Zacken ausging. — Der zu den Versuchen dienende *Stickstoff* wurde direct aus der atmosphärischen Luft bereitet, derart, daß er dieselbe durch concentrirtes Ammoniak und sodann über glühende Kupferspäne leitete. Nach dieser Methode wird das entstehende Kupferoxyd durch den Wasserstoff des mitgerissenen Ammoniaks fortwährend reducirt, wodurch leicht große Quantitäten von Stickstoff darzustellen sind, die in einem Gasometer gesammelt werden.

Zu vorstehender Arbeit machte V. Meyer³⁾ eine Bemerkung des Inhalts, daß bei *Dampfdichtebestimmungen* nach dem Gasverdrängungsverfahren⁴⁾ allgemein derart zu arbeiten sei, daß die einzelnen Bestimmungen in möglichst gleichen resp. gleichförmigen Gefäßen und mit solchen Mengen Substanz auszuführen seien, daß das Verhältniß von Dampf und Luft (resp. Stickstoff u. dergl.) annähernd das gleiche bleibt.

T. E. Thorpe und F. J. Hambly⁵⁾ theilten in einer vorläufigen Notiz mit, daß nach der *Dampfdichte* des *Fluorwasserstoffs* diesem allerdings bei niedriger Temperatur die von Mallet⁶⁾ gefundene *Molekulargröße* = H_2F_2 , oder doch eine dieser ähnlichen

¹⁾ Döber JB. S. 133 ff. — ²⁾ JB. f. 1883, 1658; siehe auch JB. f. 1880, 31.

³⁾ Ber. 1888, 2018. — ⁴⁾ JB. f. 1875, 30 f. — ⁵⁾ Chem. Soc. J. 53, 765.

⁶⁾ JB. f. 1881, 10; vgl. auch Gore, JB. f. 1869, 225.

zukomme (gefunden $M = 51,19$ bei $26,4^\circ$), für höhere Wärme- grade indeß die einfachere $= \text{H F}$ zugeschrieben werden müsse (gefunden $M = 20,58$ bei $88,3^\circ$). Die Ausführung geschah in einem großen Apparate von Platin, in welchem die Fluorwasser- stoffsäure aus dem sauren Kaliumfluorid bereitet wurde und innerhalb dessen sie auch zur Reinigung aus einem Glycerinbade destillirt wurde. Mit Hülfe des letzteren erhitzen Sie das Gas auch auf die gewünschte Temperatur.

W. Ostwald ¹⁾ brachte einige Bemerkungen über die Molekulargröße der Chromsäure, welche Er in wässriger Lösung nicht nach der Formel H_2CrO_4 , sondern nach $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zusammen- gesetzt betrachtet. Abgesehen davon, daß ihre sogenannten neutralen Salze alkalisch reagiren und sie sich ihrer elektrischen Leitfähigkeit ²⁾ nach nicht den entsprechenden zweibasischen Säuren nebenordnen läßt, so läßt sich auch aus der Gefrier- punktserniedrigung ³⁾ ihrer Lösungen hierfür ein Argument bei- bringen. Die wässrige Lösung eines nicht dissociirten Stoffes, welche 1 g-Molekül Substanz im Kilogramm enthält, erstarrt bei $-1,85^\circ$; es müssen deshalb die meisten Salze, sowie die starken Säuren in wässriger Lösung als dissociirt ⁴⁾ betrachtet werden, da diese einen von dieser Temperatur meist stark abweichenden Erstarrungspunkt zeigen. Für folgende äquivalent-normale ($= \frac{1}{2}$ molekulare) Säurelösungen wurden nun folgende Er- starrungspunkte gefunden: Essigsäure $-1,92^\circ$, Salpetersäure $-3,70^\circ$, Schwefelsäure $-2,00^\circ$ und Chromsäure $-1,34^\circ$. Während also hiernach Essigsäure fast gar nicht in Lösung dissociirt wäre, wäre Schwefelsäure etwas, Salpetersäure sehr stark dissociirt. Nimmt man nun an, daß bei völliger Dissociation einer zwei- basischen Säure 3 Moleküle $= 2\text{H} +$ dem Säureradical statt eines einzigen Moleküls in Lösung sich befinden und ferner, daß die Chromsäure, wenn sie die Formel $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ besitzt, entsprechend

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 78. — ²⁾ Walden, dieser JB.: elektrisch- chemische Untersuchungen. — ³⁾ Raoult, JB. f. 1884, 119 ff.; f. 1885, 97 f.

— ⁴⁾ ? Vielleicht ließe sich auch der anormale Erstarrungspunkt dadurch erklären, daß die in Lösung anzunehmenden verschiedenartigen Säure- hydrate einen anderen Erstarrungspunkt als die Säure selbst besitzen (F.).

ihre Leitfähigkeit in Lösung fast völlig dissociirt ist¹⁾, so müßte der Erstarrungspunkt ihrer äquivalenten Lösung ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu vier Litern, entsprechend H_2CrO_4 zu zwei Litern) nicht tiefer als bei $-1,85 \times \frac{1}{4} \times 3 = -1,39^\circ$ liegen. Da er nun thatsächlich bei $-1,34^\circ$ gefunden wurde, so würde im Sinne obiger Annahme allerdings der Chromsäure die Formel $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zukommen.

C. Friedel und J. M. Crafts²⁾ haben die Arbeit von Nilson und Pettersson³⁾ über die *Dampfdichte* resp. das *Molekulargewicht* des *Aluminiumchlorids* einer Kritik unterzogen, in welcher Sie zunächst das Verfahren der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer⁴⁾ als ungenau bezeichneten. Sie führten an, daß, da der Dampf einer vergasenden Substanz nicht als geschlossener Cylinder aufsteige, sondern im Gegentheil in die umgebende, im Apparat befindliche Atmosphäre diffundire, er eine andere Tension und mithin eine andere Dichte annehme. Bei niedriger Temperatur wird diese Diffusion, in Anbetracht der kurzen Versuchsdauer, gering sein; bei lebhafter Verdampfung jedoch, also in höherer Temperatur, ist sie aber wahrscheinlich unberechenbar groß. Sie untersuchten in Folge dessen die *Dampfspannung* des *Chloraluminiums*, welches letztere von Ihnen in feinen, farblosen Krystallen derart bereitet wurde, daß Sie das flüchtige, vorher sublimirte Präparat mit etwas metallischem Aluminium in geschlossenen Röhren auf 360° erhitzten. Das so erhaltene Chloraluminium, welches unter gewöhnlichem Druck leicht verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen, schmilzt innerhalb comprimirter Luft (von 2,5 atm.) zwischen 186 und 190° . Zur Festimmung seines Siedepunktes ist zunächst darauf zu achten, als man bei Beginn des Erhitzens einen höheren Druck im Apparate besitzt als denjenigen, welcher zur Schmelzpunktsbestimmung nöthig ist, weil sonst das Chloraluminium sublimirt und später nur schwierig auf den Boden des Apparates zu bringen

¹⁾ Die Leitfähigkeit der Chromsäure, wenn ihr die Formel H_2CrO_4 beigem. entspricht einer Dissociation zur Hälfte. — ²⁾ Compt. rend. 106, 334. — ³⁾ JB. f. 1887, 89. — ⁴⁾ JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f.

ist. Sie verwendeten im Uebrigen ein doppeltes Luftbad zum Erhitzen. Der untere Theil des Rohres wurde in einem Apparate mit doppelten Wänden den Dämpfen von siedendem Quecksilber ausgesetzt, während der obere auf eine Länge von 30 mm, d. h. länger als der Quecksilberfaden des Thermometers, um eine zu rasche Abkühlung zu vermeiden, mit einem ähnlichen, mit heißen Naphtalindämpfen beschickten Apparat umgeben war. Beide Vorrichtungen waren an beiden Enden offen und über einander gestülpt. Um endlich das Thermometer gegen den im Apparate herrschenden Druck zu schützen und zugleich zu verhindern, daß das Chloraluminium die Theilstriche desselben verdeckte, wurde es in ein mit Spitzen versehenes Röhrchen eingeschmolzen, welche letztere es mitten im Gefäße zu verweilen nöthigten. Andererseits verfahren Sie aber auch derart, und zwar für Drucke, bei welchen das Chloraluminium sich verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen, also bei Atmosphärendruck und darunter, daß Sie zunächst (unter Druck) um die Thermometerkugel einen Cylinder des Salzes schmolzen, dann unter dem verlangten Drucke erhitzen und endlich den Punkt notirten, bei welchem der Quecksilberfaden des Thermometers sich constant einstellte, während er in einem Luftbade stand, bei einer weit höheren Temperatur als derjenigen der Verflüchtigung des Chlorides. Auf die Weise fanden Sie folgende Siedepunkte des letzteren unter folgenden Drucken:

Siedepunkte	167,8°	171,1°	175,7°	182,7°	204,2°	207,5°	213,0°
Drucke in atm. . . .	0,33	0,41	0,57	0,99	2,37	2,64	3,60
Naphtalin (Siedep.)	174,46°	182,35°	191,4°	218,0°	259,6°	266,4°	273,3°

Zum Vergleich sind die unter gleichen Drucken für das Naphtalin gefundenen Zahlen beigesetzt. — Für die Bestimmung der *Dampfdichte* verwendeten Sie Glasylinder, die an beiden Enden ausgezogen und an deren einen Seite zwei bis drei Recipienten angeschmolzen waren, die unter sich und mit dem Cylinder communicirten, sowie an deren anderen Seite ein einziger Recipient sich befand. Nachdem die Röhren sorgfältig getrocknet waren, wurde einer der drei Recipienten mit Chloraluminium beschickt, derselbe sodann zugeschmolzen und nunmehr das Chlorid

anfangs in den zweiten, danach den dritten Recipienten (unter jedesmaligem Zuschmelzen) und endlich in den Cylinder sublimirt. Nunmehr kam dieser in ein Luftbad, mittelst welchem das Salz völlig verflüchtigt wurde; der Ueberschuß desselben condensirte sich in dem rückständigen (oberen) Recipienten, welcher letztere sodann unter sorgfältigem Verschluss des Cylinders abgeschmolzen wurde. Dieser verblieb dann noch in dem heißen Bade unter Bedeckung von Asbest, bis die Temperatur des Cylinders mit derjenigen des Bades gleich geworden war. Hiernach wird mit einer Zange die Spitze geöffnet und, nachdem der Ueberschuß an Dampf entwichen, wieder vor der Lampe verschlossen. Auf die Art gelang es, mit einem völlig trockenen Aluminiumchlorid zu operiren und auch die atmosphärische Feuchtigkeit abzuhalten. Die Versuchsergebnisse ergaben, im Mittel von 21 Daten, und zwar 1. im Naphthalindampf unter Atmosphärendruck; 2. in einem solchen unter dem Druck von 1902,2 bis 1919,8 mm; 3. im Benzophenondampf unter Atmosphärendruck; 4. im Dampf des siedenden Quecksilbers unter Atmosphären-; 5. in diesem unter dem Druck von 1548,4 mm; 6. in diesem unter dem Druck von 1569,25 mm; sowie 7. im Dampf des siedenden Schwefels — Zahlen, welche zwischen 8,31 und 9,93 schwankten, deren Mittel aber 9,19 betrug, während die Theorie für Al_2Cl_6 9,24 fordert. Die Temperatur wurde dabei, anfangend von 218° , mittelst der verschiedenen Medien bis zu 432° gesteigert. Es sind hiermit die älteren Resultate von Deville und Troost ¹⁾ bestätigt, gegenüber den neueren von Nilson und Pettersson ²⁾, welche letztere übrigens ihre Dichtebestimmungen bei viel höheren Temperaturen (758 bis 1260°) anstellten. Friedel und Crafts bemerkten insbesondere, daß schon von 218° (35° oberhalb des Siedepunktes) sich das Chloraluminium wie ein vollkommenes Gas verhalte und zwischen dieser Temperatur und derjenigen von 400° nicht die geringste Dissociation zu bemerken sei.

W. Grünwald und Viet. Meyer ³⁾ untersuchten die Dampfdichte resp. die Molekulargröße des *Eisenchlorids* ⁴⁾ bei

¹⁾ JB. f. 1857, 11. — ²⁾ JB. f. 1887, 69. — ³⁾ Ber. 1888, 687 bis 701. —

⁴⁾ Vgl. JB. f. 1879, 49.

verschiedenen Temperaturen. Letzteres bereiteten Sie aus feinem Eisendraht, den Sie im trockenen Chlorstrom innerhalb einer Glasröhre schwach erhitzen. Das nunmehr sublimirte Product zeigte sodann hexagonale Blättchen, im auffallenden Lichte von cantharidengrüner, im durchfallenden von purpurrother Farbe. Dieses Präparat, das mittelst eines Glashakens in die zur Aufbewahrung dienende Röhre und von hier in den Apparat kam, wurde innerhalb des auf dem Princip der Luftverdrängung basirenden *Dampfdichteapparates*¹⁾ zunächst durch siedenden Schwefel erhitzt, welcher letztere in einer eisernen, unten geschlossenen Röhre sich befand. Die Birne des für vorliegenden Zweck etwas modificirten Apparates besaß nur eine Höhe von 125 mm, sowie einen Durchmesser von 45 mm, während seine Gesamtlänge 670 mm betrug; zudem war er mit einer von der früheren etwas abweichenden Fallvorrichtung versehen und wurde er ferner für die Ausführung der Operation mit Stickgas gefüllt. Im Mittel aus vier Versuchen ergab sich hierdurch die *Dampfdichte* d zu 10,487 bei 448°, eine Dichte, welche etwas kleiner ist, als der Formel Fe_2Cl_6 (d berechnet 11,2) entspricht. Wurde auf eine Temperatur von 518°, d. h. im Dampf von kochendem Schwefelphosphor, P_2S_5 , erhitzt, welcher letztere in einem Perrot'schen Gasofen zum Sieden gebracht wurde, so resultirte als Mittel aus drei Versuchen die Dichte 9,569. Indefs war bei diesem Versuche etwas Eisenchlorid zu Chlorür dissociirt, welches letztere nach der Operation sich im Apparate vorfand. Zur Erzielung einer noch höheren Temperatur benutzten Sie sodann *Zinnchlorür*, welches zu dem Zwecke zunächst in einem hessischen Tiegel entwässert resp. geschmolzen wurde. Um es ferner für die Dampfdichtebestimmung des Eisenchlorids siedend zu lassen, verwendeten Sie ebenfalls einen hessischen Tiegel, aber von 195 mm Höhe, 130 mm oberem Durchmesser und 15 bis 20 mm Wandstärke, in welchen für jeden Versuch 500 g entwässerte Substanz kam. Der hierzu dienende Apparat hatte eine Birne von nur 120 mm Höhe; er tauchte bis zu 150 mm in die Dämpfe des siedenden Zinn-

¹⁾ JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f.

hies ein, welches Sieden durch einen Kohlenofen bewirkt wurde, wobei zugleich der Tiegel mittelst eines durchbohrten Blechdeckels verschlossen war. Im Mittel aus sechs Versuchen fanden Sie hiernach die Dichte $d = 8,383$ bei 606° (Siedepunkt des Zinnchlorürs)¹⁾; wobei aber zu bemerken ist, daß dieser Temperatur etwa $\frac{1}{4}$ des Eisenchlorids in Chlorür vertheilt war. Um die Dampfdichte des Chlorids bei noch höherer Temperatur zu bestimmen, bedienten Sie Sich des von Menzinger und Meyer²⁾ beschriebenen Pyrometers aus Platin, welches innerhalb einer Porcellanröhre, die sich im Perrot'schen Ofen befand, aufgehängt wurde, derart, daß die Birne in den wärmeren Theil kam. Oben war die Röhre mit einem zweiflügeligen Chamottedeckel verschlossen. Mit der auf die Art von 775° gesteigerten Temperatur ergab sich im Mittel aus sechs Versuchen $d = 5,43$; zugleich hatte sich aber etwa $\frac{1}{3}$ des Chlorids zu Chlorür dissociirt. Wurde endlich die Temperatur von 1050 bis 1300° gebracht, durch directes Erhitzen des Platinfasses des Pyrometers bis zur hellen Rothgluth, so fand sich die Dichte von $\pm 5,1$, allerdings unter Dissociation von etwa $\frac{1}{3}$ des Chlorids. — Nach obigen Untersuchungen darf angenommen werden, daß ein Molekül des *Eisenchlorids* von der Formel Fe_2Cl_6 (Dimerform³⁾) nicht existirt, selbst in Rücksicht auf die bei hohen Temperaturen erfolgende partielle Dissociation des Chlorids. Um eine solche Dissociation von vornherein auszuschließen, benutzten Sie den Dampfdichteapparat statt mit Stickstoff mit reinem Chlor und bestimmten das beim Erhitzen austretende Gas derart, daß Sie es in ein geräumiges, mit trockener Luft gefülltes Reservoir leiteten und das hieraus nunmehr verdrängte Gas am Luft über Wasser auffingen und maßen. Derart erhielten Sie im Schwefelbade die Dichte $10,65$, in der Temperatur des schmelzenden Phosphorpentasulfids $d = 9,25$ im Mittel, also Zahlen, die mit denen in der Stickgasatmosphäre enthaltenen so gut wie übereinstimmend waren. Es scheint mithin, daß das *Eisenchlorid* durch die Formel FeCl_3 auch im Gaszustande repräsentirt werden muß.

¹⁾ Dumas JB., S. 142. — ²⁾ JB. f. 1887, 203. — ³⁾ Vgl. JB. f. 1879, 49.

und mithin die Annahme der Vierwerthigkeit des *Eisens* hin-fällig ist.

C. Friedel und J. M. Crafts¹⁾ kamen dagegen für das *Molekulargewicht* des *Eisenchlorids* zu folgenden, mit denen von Grünewald und Meyer²⁾ differirenden Resultaten. Rücksicht-lich der Anwendung von *Chlor* als Atmosphäre, innerhalb welcher nach Letzteren die Vergasung des Eisensalzes zur Vermeidung der Dissociation vor sich ging, haben Erstere die Dichte dieses Gases (sowohl mittelst Braunstein als Dichromat dargestellt) bei verschiedenen Temperaturen geprüft und allerdings gefunden, daß diese Dichte erst zwischen den Temperaturen von 357 und 440° normal ist (gefunden 2,451 bis 2,448; berechnet für Cl_2 2,449), während sie bei niederen Wärmegraden (20 bis 23°) im Mittel 2,471 beträgt. Im Uebrigen operirten Sie genau, wie bei der Dampfdichtebestimmung des Aluminiumchlorids³⁾ und demgemäß auch bei relativ niederen Temperaturen. Sie fanden nun, ent-gegen den Beobachtungen von Meyer und Grünewald, daß das Eisenchlorid schon von 440° an (Siedepunkt des Schwefels) sich partiell dissociire und daß das so entstehende Chlorür sich auf dem Boden des Gefäßes dauernd (in wenig gefärbten Kry-stallen) absetzt, ohne sich wieder mit dem umgebenden Chlor zu vereinigen, da dasselbe bei 440° nicht flüchtig ist; eine Beob-achtung, die sich im Luftbade leicht machen läßt. Die Dichte des Chlorids betrug bei dieser Temperatur nach zwei Versuchen 10,75 resp. 10,97 (Theorie für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 11,25$), also eine Zahl, die mit der von Meyer und Grünewald bei 448° gefundenen GröÙe (10,49) leidlich übereinstimmt. Während aber Letztere aus der nicht völligen Coincidenz dieser Zahl mit der Theorie zum Schlufs kommen, daß (wie Sie auch für höhere Tempera-turen gefunden) nicht die Formel Fe_2Cl_6 , sondern die halb so große FeCl_3 dem Eisenchlorid zukomme, schloßsen Friedel und Crafts aus der von Ihnen gefundenen, etwas höheren GröÙe, welche unter augenscheinlicher, wenn auch geringer Dissociation,

¹⁾ Compt. rend. 107, 301. — ²⁾ Vorige Abhandlung. — ³⁾ Dieser JB. S. 131 ff.

und zwar schon bei 440° resultirte, daß in höherer Temperatur, selbst im Chlordampf, eine um so größere Dissociation stattfindet, und mithin die wahre Dichte nur aus den bei niedriger Temperatur gefundenen Zahlen abgeleitet werden könne. In Uebereinstimmung mit dieser Ansicht haben Sie in der That nachgewiesen, daß beim Erhitzen im Luftbade innerhalb der Temperaturen 321 bis zu höchstens 442°, und zwar in einer Atmosphäre von Chlor, das *Eisenchlorid* sich ohne den geringsten Absatz von Chlorür verflüchtigt. Die hierzu nöthigen Temperaturen wurden mit Schwefel sowie Quecksilber bei entsprechenden Tensionen gewonnen; den *Siedepunkt* des Chlorids bestimmten Sie dabei zu 280 bis 285°, der Schmelzpunkt liegt bei 301°, also höher. Folgende Tabelle giebt die Einzeldaten und zugleich die den Siedepunkten des Schwefels entsprechenden Drucke an:

Tension in atm.	Dichte	Barometer (auf 0° red.)	Inhalt des Gefäßes	Restirendes Chlor in cem	Druck des Chlors in mm	Temperatur des Chlors	Gewicht des Chlors in g	Ueberschuß in g	Verdrängte Luft	
0,14	11,90	766,0	317,5	117,14	751,3	17,5°	0,3476	0,2465	0,3865	Kochender Schwefel b. Atmosphärendruck
0,27	11,66	766,0	340,3	103,4	743,5	21,5	0,2997	0,400	0,4074	
0,50	11,85	763,75	327,7	78,0	753,4	20,0	0,2302	1,0935	—	Siedendes Quecksilber b. Atmosphärendruck
0,12	12,04	757,0	255,2	115,45	757,0	24,0	0,3085	0,2205	0,3032	
0,19	12,17	757,15	245,7	98,0	756,6	23,4	0,2870	0,3484	0,2920	Siedendes Quecksilber unter 107 mm Druck
0,23	11,41	757,0	247,2	95,55	759,0	22,8	0,2791	0,3732	0,2920	Siedendes Quecksilber unter 37,4 mm Druck

L. F. Nilson und O. Pettersson¹⁾ berichteten über die *Dampfdichten resp. Molekulargrößen* der *Chloride* des *Indiums*, *Galliums*, *Eisens* und *Chroms*, indem Sie zugleich über die Indiumchloride neue Untersuchungen anstellten. Sie fanden zunächst, daß Indium außer dem bis dahin bekannten²⁾ Chlorid

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 657; Chem. Soc. J. 53, 814, 829. —

²⁾ Winkler, JB. f. 1867, 266; über die Formel vgl. V. und C. Meyer, JB. f. 1879, 48 f.

(In_2Cl_6 oder InCl_3) noch zwei andere, durch die einfachen Formeln InCl_2 resp. InCl zu repräsentirende Chloride bildet. Erhitzt man nämlich das Metall bei seiner Schmelztemperatur in einem Strome von trockenem und luftfreiem Chlorwasserstoffgase, so erhält man das *Dichlorid*, InCl_2 , welches letztere im Chlorstrome durch gelindes Erwärmen leicht in das Trichlorid übergeht. Aus der anfangs rothbraunen, Indiummonochlorid (s. u.) enthaltenden Flüssigkeit entsteht allmählich eine bernsteingelbe Lösung von reinem Indiumdichlorid, welche beim Erkalten des zur Erhitzung benutzten Glasrohres zu einer weissen, strahligen Krystallmasse erstarrt, die in Nadeln bei stärkerem Erhitzen sublimirt. Zur Reinigung destillirt man dieses Chlorid innerhalb trockener, luftfreier Kohlensäure; dasselbe zerfließt an feuchter Luft, hält sich jedoch in trockener unverändert; durch Wasser wird es zu Indium und Indiumchlorid zersetzt, indem das Metall als schwammige Masse ausfällt: $3\text{InCl}_2 = 2\text{InCl}_3 + \text{In}$. Das *Monochlorid*, InCl , bildet sich zwar vorübergehend bei der Darstellung des Dichlorids, kann aber nicht wohl direct, sondern nur aus letzterem und zwar derart gewonnen werden, daß man dasselbe innerhalb eines ausgezogenen Glasrohres auf überschüssiges Indiummetall destillirt und mit diesem, nach dem Abschmelzen des Rohres, über freier Flamme erhitzt. Es bildet sich sodann eine tief rothbraun gefärbte, flüssige Masse, die beim Erkalten zu einer glasigen oder strahligen Substanz vom Aussehen des Rotheisensteins erstarrt. Zur Reinigung läßt sich dieses Monochlorid im Kohlensäurestrome destilliren, wobei das überschüssige Indium zurückbleibt; im reinen, geschmolzenen Zustande zeigt es bei dünneren Schichten eine schön rothe, in dickeren eine fast schwarze Flüssigkeit. An der Luft zieht es bald Feuchtigkeit an, zerfließt und zerlegt sich dabei allmählich in Indiumtrichlorid und Indium: $3\text{InCl} = \text{InCl}_3 + \text{In}$. — Für die *Dampfdichte*bestimmung dieser Indiumchloride bedienten Sie Sich des früher ¹⁾ von Ihnen beschriebenen Apparates und operirten im Uebrigen nach der Meyer'schen ²⁾ Methode der Luftverdrängung. Das *Trichlorid* bereiteten Sie für diesen

¹⁾ JB. f. 1886, 59. — ²⁾ JB. f. 1878, 30 f.; f. 1886, 58.

Zweck aus dem Dichlorid mit Chlor; Sie sublimirten es danach aus einem verjüngten Glasrohre innerhalb eines Stromes von Kohlensäure in ein Platinröhrchen, welches vorher gewogen war und aus welchem später, nach Aufnahme des Chlorids, ein Eimerchen geformt wurde. Letzteres kam, nach erneuter Wägung, in den Apparat, der nunmehr im Dampfe von Schwefel, sowie Zinnchlorür erhitzt wurde. Nur mittelst letzterer Substanz¹⁾ erhielten Sie eine Temperatur (606°), welche annähernd die für InCl_2 geordnete Dichte, nämlich $d = 8,156$, ergab; eine mit der berechneten ($= 7,584$) aber ziemlich übereinstimmende Dichte erhielten Sie erst bei 850° : $d = 7,391$. Bei noch höherer Temperatur (1048 bis zu 1200°) tritt indeß *Dissociation*, wahrscheinlich in Chlor und Di- resp. Monochlorid ein. — *Indiumdichlorid* zeigte erst bei 1167° eine der Formel InCl_2 entsprechende Dichte (gefunden: $d = 6,545$; berechnet $= 6,362$) und diese bleibt selbst bei den zwischen 1300 und 1400° liegenden Temperaturen noch constant ($d = 6,435$); auch *Indiummonochlorid* ergab bei den Temperaturen 1100 bis 1150° , resp. 1200 bis 1300° , resp. 1300 bis 1400° die der Formel InCl entsprechenden Werthe: $d = 5,296$, resp. $5,377$, resp. $5,534$ (berechnet $d = 5,140$). — *Galliumchlorid*, welchem Lecoq de Boisbaudran²⁾ die Formel Ga_2Cl_3 (nach der Dampfdichte bei 273°) gegeben hatte und das von Ihnen direct durch Erhitzen von Gallium in luftfreiem, trockenem Chlorwasserstoffgase bereitet wurde, lieferte im Quecksilberdampf (350°) die Dichte $d = 8,846$, im Schwefeldampf (440°) $d = 6,118$, im Dampf von Zinnchlorür (606°) $d = 6,144$ und endlich bei 1000 bis 1100° $d = 5,185$. Hiernach wäre diesem Körper nunmehr die Formel GaCl_3 (d berechnet $= 6,08$) zuzuschreiben, da die derselben entsprechende Dichte zwischen 440 und 606° sich als constant erwies. Bei 1000° würde indeß das Galliumchlorid *Dissociation* erleiden. *Galliumchlorür*²⁾, welches von Ihnen analog dem Indiummonochlorid (s. oben) dargestellt wurde und das Sie als eine Krystallmasse beschrieben, die ge-

¹⁾ Ueber den Siedepunkt des Zinnchlorürs siehe diesen JB.: Biltz und Meyer, S. 112. — ²⁾ JB. f. 1881, 223 ff.

schmolzen eine wasserhelle, lichtbrechende, destillationsfähige, an der Luft rauchende Flüssigkeit vorstellt, ergab bei 1000 bis 1100° die Dichte $d = 4,823$ (berechnet für GaCl_3 : $d = 4,859$), bei 1300 bis 1400° jedoch $d = 3,568$; wonach es oberhalb 1100° (in Weißgluth) sich dissociirt. — *Eisenchlorür*, welches nach V. Meyer¹⁾ in der Dampfdichte Zahlen ergab, welche zwischen den für FeCl_2 und Fe_2Cl_3 geforderten lagen, zeigte nach Ihm in heller Weißgluth (1300 bis 1400°, resp. 1400 bis 1500°) die Dichte $d = 4,340$, resp. $= 4,292$, welche der Formel FeCl_2 entspricht (berechnet: $d = 4,375$). — Endlich wurden auch die Chloride des Chroms untersucht. Zu dem Ende erhitzen Sie das *Chromchlorid*, um ein wenig hygroskopische Feuchtigkeit zu entfernen, in trockener, luftfreier Kohlensäure, ehe Sie dasselbe in den Apparat brachten. Es fand sich dann für d : bei 1065° $= 6,135$; bei 1191° $= 5,517$; bei 1277° $= 5,421$; bei 1347° $= 4,827$ (d berechnet für $\text{CrCl}_3 = 5,478$). Demnach besitzt das Chromchlorid zwischen den Temperaturen von ± 1200 bis 1300° eine der Formel CrCl_3 entsprechende Dichte; und da die Vergasung bei 1065° nur langsam erfolgt, obwohl dennoch eine der für CrCl_3 nahe kommende Dichte gefunden wurde, so giebt es wahrscheinlich keine Temperatur, bei welcher ein Chlorid der Formel Cr_2Cl_6 im Gaszustande existiren kann. *Chromchlorür*, welches durch Reduction des Chlorids mit trockenem Wasserstoff bei gelinder, noch nicht zur Rothgluth gesteigerter Hitze dargestellt war und das eine weiße, ins Graue gehende Farbe besaß, vergast selbst bei der intensivsten Hitze des Gebläses ziemlich langsam. Es wurde gefunden: d bei 1300 bis 1400° $= 7,80$; bei 1400 bis 1500° $= 7,278$; bei 1500 bis 1600° $= 6,224$. Da die theoretische Dichte für $\text{CrCl}_2 = 4,256$ ist, so giebt es also kaum eine erreichbare Temperatur, bei welcher ein Molekül dieser Größe in Dampfform gebildet wird. — Im Anschluß an obige Versuche wurde zur experimentellen Prüfung der Frage nach der Existenz verschiedener *Aluminiumchloride* das bekannte Chlorid mit sehr dünnem Aluminiumblech im Rohr erhitzt. Es ergab

1) JB. f. 1884, 57.

sch, daß so gut wie keine Einwirkung stattgefunden, daß mit-
ten niedere Chloride des Aluminiums, als der Formel AlCl_3 ent-
sprechend, nicht existiren dürften.

C. Friedel und J. M. Crafts ¹⁾ bestimmten die *Dampf-
dichte* des *Galliumchlorids*, dem Lecoq de Boisbaudran ²⁾ die
Formel Ga_2Cl_6 beigelegt hatte. Sie verwendeten den oben ³⁾ für
die Dichtebestimmung des Aluminiumchlorids beschriebenen
Apparat und sublimirten demzufolge das Galliumchlorid in der
ort beschriebenen Weise innerhalb einer Stickstoffatmosphäre,
benutzten indeß als Erhitzungscylinder eine Capillarröhre, mittelst
welcher Sie, unter Anwendung einer sehr geringen Menge Sub-
stanz, vier Dichtebestimmungen auszuführen vermochten. Als
Heizmassen benutzten Sie die siedend heißen Dämpfe von Benzo-
phenon (unter Atmosphärendruck, 307°), von Quecksilber (unter
Atmosphärendruck, $357,15^\circ$, sowie unter 1090,20 mm, $377,6^\circ$) und
von Naphtalin (unter 1138 mm Druck, 237°). Sie fanden dabei
die entsprechenden Dichten 10,61 (bei 307° unter 0,87 atm.), 9,08
(bei $357,15^\circ$ unter 0,64 atm.), 7,82 (bei $377,6^\circ$ unter 0,57 atm.)
und 11,73 (bei 237° unter 0,24 atm.) Die letztere Zahl fällt mit
der von Lecoq de Boisbaudran ²⁾ bei der gleichen Temperatur
(237°) gefundenen (11,9) fast zusammen und stimmt auch so
ziemlich mit der für Ga_2Cl_6 theoretisch geforderten Dichte (12,2)
überein; aber schon von 307° an vermindert sich die Dichte sehr
bemerkenswerth, ganz abgesehen von den für 357 und 377° ge-
fundnen Zahlen. Gegenüber den Ansichten von Nilson und
Pettersson ⁴⁾, welche dem Galliumchlorid die *Formel* GaCl_3
haben zusprechen wollen (gegründet auf die bei hohen Tem-
peraturen gefundene Dichte), bemerken deshalb Friedel und
Crafts, daß nach Ihren Untersuchungen letztere Formel nur
eine scheinbare, auf Dissociation begründete sei. Im Uebrigen
föhren Sie die von Ihnen constatirte, von der Theorie etwas
stark abweichende Zahl auf eine Spur Feuchtigkeit zurück, die
ihren Präparate anhaftete.

¹⁾ Compt. rend. 107, 306. — ²⁾ JB. f. 1881, 225. — ³⁾ S. 132. —

⁴⁾ In der JB. f. 1887, 69 erwähnten Abhandlung; siehe auch diesen JB., S. 139.

H. Biltz und V. Meyer¹⁾ haben die Bestimmung der *Dampfdichte* von Zinnchlorür²⁾ wiederholt, und zwar mit Hülfe der Anwendung von Platingefäßen. Sie stellten zunächst hierbei die *Siedetemperatur* des Zinnchlorürs fest, indem Sie sich dabei des von Goldschmidt und Meyer³⁾ angegebenen, mit einem Luftthermometer versehenen *Apparates* bedienten. Um die schweren Dämpfe des Zinnchlorürs möglichst im Apparate aufsteigen zu lassen, verwendeten Sie einen solchen von möglichst kleinen Dimensionen und verdampften außerdem innerhalb eines geräumigen Tiegels aus hessischem Thon (Eisen wirkt auf kochen des Zinnchlorür heftig ein) mittelst eines Kohlenofens. In diesen Tiegel, welcher mit einem Eisenblech oben verschlossen war, kam mittelst eines Schlitzes in letzterem, der gläserne, nur 43,45 cm fassende Apparat, welcher eine cylindrische (statt kugelförmige) Gestalt besaß und über welchen ein weiter Schirm von Eisenblech gestülpt war. Mit diesem Apparat bestimmten Sie, unter Anwendung der früher angegebenen Formel, das durch das siedende Zinnchlorür verdrängte Luftvolum, resp. die hieraus berechnete Siedetemperatur des Chlorürs. Dieselbe ergab sich als zwischen den Grenzen 604,5 und 607,7° gelegen und kann dabei zu 606° angenommen werden. — Zur Bestimmung der *Molekulargröße* der Substanz modificirten Sie die Fallvorrichtung an dem von Mensching und Meyer⁴⁾ angegebenen *Apparate* dahin, daß eine Glasröhre von 106 mm Länge und 4 mm lichter Weite oben durch einen mit Gummischlauch überzogenen Glasstab verschlossen, mit einem im rechten Winkel davon abgehenden, etwas engeren Rohre (3 mm lichter Weite) versehen wurde, mittelst dessen eine Verbindung mit dem Meßapparat hergestellt werden konnte, und nun in einer Entfernung von 2 cm vom letzteren Rohre, an der entgegengesetzten Seite, ein solches von 3¹/₂ mm Weite und 30 mm Länge angebracht wurde. Dieses war etwas aufwärts gerichtet; es enthält einen darin auf- und abwärts verschiebbaren Glasstab, welcher am Ende desselben durch einen

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 184. — ²⁾ JB. f. 1879, 49. — ³⁾ JB. f. 1882, 47 f. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 203 f.; vgl. V. und C. Meyer, JB. f. 1879, 48.

sehr dehnbaren Gummischlauch befestigt ist, und welcher gestattet, die auf ihm ruhende, durch das verticale Rohr vorher eingeworfene Substanz, ohne daß Luft aus dem Apparate entweiche, in diesen einfallen zu lassen. Zur Ausführung der Versuche wurde der Platinapparat (nebst Compensator) in ein weites, innen und außen glasiertes Rohr von Berliner Porcellan gebracht und dieses innerhalb eines Perrot'schen Ofens auf die höchst mögliche Temperatur erhitzt; nachdem diese erreicht, leiteten Sie mittelst dünner Zuleitungsrohre aus Platin Stickstoff durch den Apparat, welches Gas aus Natriumnitrat mit Chlorammon und Kaliumdichromat hergestellt, sowie mittelst Kalilauge, glühender Kupferspäne, sodann Schwefelsäure und mit Phosphorsäureanhydrid imprägnirten Asbests gereinigt resp. getrocknet worden war. Ueber das Zuleitungsrohr war ein Kautschukschlauch gezogen, zu welchem ein Quetschhahn saß, der nach völliger Füllung geschlossen wurde. Sodann ließen Sie durch den Schlauch, der in eine Glasspitze endete, durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas streichen, um die letzten Spuren Luft wegzuschaffen, verdrängten hernach die Säure wieder durch (über Schwefelsäure) getrocknete Luft und diese endlich von Neuem durch Stickstoff. Das in Anwendung kommende Zinnchlorür wird durch Destillation aus dem künstlichen bereitet; es ist zweckmüßig im geschmolzenen Zustande in Glasröhren aufzusaugen und so in Stäbchenform zu bringen; man kann die Stäbchen danach in einem verschlossenen Rohre über Schwefelsäure aufbewahren und später innerhalb vorher gewogener Röhren abwägen. Der bei der Dichtebestimmung entweichende Stickstoff wurde der Vorsicht halber (wegen der stofsweise entweichenden Blasen) zunächst nicht in das Meßrohr, sondern in ein weiteres (3 bis 4 cm), oben mit Schlauch und Quetschhahn versehenes Glasrohr eingeführt, aus welchem letzteren es erst (unter Wasser) in den Meßcylinder gelangte. Die Resultate waren: bei einer Versuchstemperatur von 63.9° ergab sich die Dichte zu $d = 8,76$ resp. $8,34$, woraus sich Molekulargrößen berechnen, die kleiner sind, als der Formel Sn_2Cl_4 entsprechen. Im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen muß also hiernach gefolgert werden, daß Moleküle Sn_2Cl_4

nicht im Gaszustande existiren. Bei etwas höheren Temperaturen wurden Dichten gewonnen (bei 678° $d = 8,57$; bei 699° $d = 8,49$; bei $759,6^{\circ}$ $d = 8,26$; bei $790,2^{\circ}$ $d = 7,7$), welche dieses Resultat bestätigen, und endlich kommt eine bei 1113° bestimmte Dichte (gefunden $d = 7,08$) der theoretisch für SnCl_2 geforderten (berechnet $d = 6,53$) sehr nahe, so daß hiernach das Zinnchlorür im Gaszustande wenigstens mit Wahrscheinlichkeit die Formel SnCl_2 besitzen dürfte.

E. Paternò¹⁾ bemerkte in einer kurzen Mittheilung, daß, während die verschiedenen Derivate des *Phenols* (untersucht wurden Phenol-Methyl- und -Acetyläther, Nitrophenole, Tribromphenol, Pikrinsäure, p-Kresol, Salicylsäure-Methyläther, Thymol, Nitro- und Nitrosophenol, α - und β -Naphthol, sowie Benzylphenol) bei der *Molekulargewichtsbestimmung* nach Raoult²⁾ in Benzol eine normale, ihrem Molekulargewicht entsprechende Temperaturerniedrigung zeigen, das Phenol selber davon eine Ausnahme macht. — Ferner giebt, obschon Raoult³⁾ selber für Wasser als Lösungsmittel eine Ausnahme constatirte, dasselbe dennoch mit Essigsäure als Lösungsmittel die Molekulargröße H_2O ; welchem Resultat Paternò indeß keinen entscheidenden Werth beimißt, da innerhalb der Essigsäure sehr wohl eine Spaltung von $(\text{H}_2\text{O})_x$ in $x\text{H}_2\text{O}$ eintreten könne.

E. Paternò und R. Nasini⁴⁾ bestimmten die Molekulargröße von *Citracon*-, *Itacon*- und *Mesaconsäure*, sowie der *Fumar*- und *Maleinsäure* nach der Raoult'schen⁵⁾ Methode. Vorab ist aus den Untersuchungen hervorzuheben, daß diese Säuren sich dabei als resp. metamer, nicht als polymer ergaben; die Daten für die ersteren drei in wässriger Lösung sind die folgenden:

¹⁾ Ber. 1888, 3178. — ²⁾ JB. f. 1884, 119 ff.; f. 1885, 97 f. — ³⁾ Daselbst. — ⁴⁾ Ber. 1888, 2156; Gazz. chim. ital. 18, 158. — ⁵⁾ JB. f. 1884, 119 ff.; f. 1885, 97 f.

Concentration der Lösungen	Erniedrigungscoefficient	Molekulare Erniedrigung für $C_6H_6O_4$
<i>Citraconsäure.</i>		
0,5847	0,2058	26,69
0,7170	0,1953	25,34
1,5630	0,1727	22,46
3,7370	0,1606	20,88
<i>Mesaconsäure.</i>		
0,6728	0,1709	22,22
1,373	0,1529	19,88
<i>Itaconsäure.</i>		
1,061	0,1572	20,44
2,006	0,1495	19,43

Hiernach erhält man also für Ita- und Mesaconsäure, selbst bei sehr verschieden concentrirten Lösungen, normale Werthe, entsprechend der Formel $C_6H_6O_4$; bei Citraconsäure trifft dies indess nur für concentrirtere Lösungen zu, während die verdünnteren im Gegentheil sehr beträchtliche Abweichungen zeigen. Es scheint mithin bei letzterer Säure eine Spaltung des Moleküls, wahrscheinlich zu *Anhydrid*, durch Wasser vor sich gehen zu können; welcher Vorgang als *Dissociationserscheinung* aufzufassen wäre. — Für *Fumar-* und *Maleinsäure* wurden folgende Zahlen erhalten:

Concentration der Lösung	Erniedrigungscoefficient	Molekulare Erniedrigung für $C_4H_4O_4$
<i>Fumarsäure.</i>		
0,6122	0,1470	17,05
<i>Maleinsäure.</i>		
1,243	0,2252	26,12
Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1868.		10

Hiernach würden also auch Fumar- und Maleinsäure metamere Verbindungen repräsentiren; die zu hohe molekulare Depression der letzteren ließe sich auf eine Spaltung in Anhydrid und Wasser zurückführen. — Im Anschluß hieran erwähnten Sie endlich kurz, daß *Dulcit* mit Mannit ($=C_6H_{14}O_6$) und *Sorbit* mit Glucose ($=C_6H_{12}O_6$) nach der in Rede stehenden Molekulargewichtsbestimmung metamer befunden wurde.

L. Roux und E. Louise¹⁾ bestimmten die *Dampfdichte* von *Aluminiumäthyl* von Neuem, gegenüber den früheren Resultaten von Odling und Buckton²⁾, welche Letzteren hiernach die Formel $Al(C_2H_5)_3$ aufgestellt hatten. Da Wanklyn³⁾ fand, daß die Organoaluminiumverbindungen wahrscheinlich durch Quecksilber angegriffen werden, so wurde zur Dichtebestimmung nicht die Gay-Lussac'sche, sondern die Methode von V. Meyer⁴⁾ in einer Atmosphäre von Stickgas, verwendet, welches letztere zur Reinigung und Trocknung über eine lange Säule von metallischem Kupfer und endlich durch Reagensröhren geleitet wurde, die mit Chromchlorür versehen waren. Sie erhielten auf die Weise folgende Zahlen: bei 235° (im Chinolindampf) $d = 8,1$; bei 258° (im Dampf von siedendem Benzoësäure-Amyläther) $d = 6,2$; bei 310° (im Diphenylamindampf) $d = 2,5$ und endlich bei 350° (im Quecksilberdampf) ebenfalls $d = 2,5$. Da das Aluminiumäthyl nach Ihren Versuchen zwischen 195 und 200° siedet, so hat hiernach dasselbe etwas oberhalb seines Siedepunktes so ziemlich die normale Dichte (berechnet $d = 7,92$), und zwar für die Formel $Al_2(C_2H_5)_6$, welche letztere mithin festgehalten werden muß; oberhalb 250° indeß tritt offenbar Dissociation ein, und zwar nicht nur auf die Hälfte, sondern sogar bis auf $\frac{1}{3}$ der gewonnenen Dichte; so daß also die Zersetzung nicht einfach gemäß der Gleichung $Al_2(C_2H_5)_6 = 2 Al(C_2H_5)_3$, sondern vielmehr eingehender, etwa nach der folgenden: $Al_2(C_2H_5)_6 = Al_2 + 3 C_2H_5-C_2H_5$, oder auch nach: $3 Al_2(C_2H_5)_6 = 4 Al(C_2H_5)_3 + 3 C_2H_5-C_2H_5 + Al_2$ (? die Gleichung des Originals ist unrichtig) vor sich geht.

¹⁾ Compt. rend. 106, 73; Bull. soc. chim. [2] 50, 497. — ²⁾ JB. f. 1865, 467. — ³⁾ JB. f. 1866, 503. — ⁴⁾ JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f.

Dieselben¹⁾ maßen ebenfalls die Dampfdichte von *Aluminiummethyl*, für welche Odling und Buckton²⁾ gefunden hatten: bei 160° $d = 4,1$; bei 240° $d = 2,8$. Die Theorie fordert für $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ die Dichte 5,02. Das von Ihnen nach der gewöhnlichen Methode bereitete Präparat siedete gegen 140° und zeigte es sich an der Luft sehr viel leichter zersetzlich, als das homologe Aethylderivat. Für die Bestimmung der Dichte wurde wie oben (in Stickgas) nach Meyer³⁾ verfahren und fanden Sie dadurch: bei 182° (Anilindampf) $d = 5,1$; bei 216° (Naphthalindampf) $d = 4,75$; bei 310° (Diphenylamindampf) $d = 4,6$; bei 340° (im Quecksilberdampf) $d = 2,4$ und endlich bei 440° (im Schwefeldampf) $d = 1,8$. Hiernach zeigt also auch der in Rede stehende Körper wie das Aluminiumäthyl die der Formel $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ entsprechende Dichte bis 40° oberhalb seines Siedepunktes; ja selbst bei 310° zeigte sich nur eine geringe Zersetzung. Dieselbe beginnt erst oberhalb dieser Temperatur, natürlich um so mehr, je höher dieselbe gesteigert wird, so daß die Dichte endlich auf $\frac{1}{2}$ des ursprünglichen Werthes hinunter sinkt. — Sie fanden ferner noch, daß das *Aluminiumäthyl* (S. 146) im Dampfe von siedendem Schwefel sogar die Dichte 1,3 zeigt, also fast die Hälfte der früher (oben) gefundenen Zahl 2,5 für hohe Temperaturen. Um die Natur dieser Zersetzung zu erkennen, wurde das Aethylderivat in Dampfform durch ein Glasrohr geleitet, welches innerhalb eines Blockes von Gufseisen auf 380° erhitzt war. Es fand sich dann nach der Operation im Rohre ein spiegelglänzender Absatz von Aluminium, während das entweichende Gas wesentlich aus Aethylenkohlenwasserstoffen nebst Wasserstoff, gemischt mit kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, bestand. Es ist mithin die Zersetzung des Aluminiumäthyls bei 380° eine totale.

H. de Vries⁴⁾ hat mit Hülfe der Gesetzmäßigkeiten Seiner⁵⁾ *osmotischen Coëfficienten*, der *Plasmolyse*, das *Molekulargewicht* der *Raffinose* bestimmt, welcher letzteren Loiseau⁶⁾ die Formel

¹⁾ Compt. rend. 106, 602. — ²⁾ JB. f. 1865, 468. — ³⁾ JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 751. — ⁵⁾ JB. f. 1884, 115 f. — ⁶⁾ JB. f. 1876, 872.

$C_{13}H_{33}O_{15} \cdot 5H_2O$ gab, welche Tollens¹⁾ dagegen für identisch mit *Gossypose*²⁾ erklärte, indem Er ihr die Formel $C_{12}H_{21}O_{11} \cdot 3H_2O$ gab; wogegen Scheibler³⁾ wiederum die Zusammensetzung nach Loiseau (l. c.) für richtig erklärte, während Er zugleich die Identität von Raffinose mit Gossypose bestätigte. Tollens und Rischbiet⁴⁾ stellten sodann endlich, fast zu gleicher Zeit mit Scheibler, für die Raffinose die verdoppelte Loiseau'sche Formel $C_{36}H_{64}O_{33} \cdot 10H_2O$ auf. Das Verfahren, dessen sich de Vries bediente, war nun dasjenige, wonach die isotonische Concentration (osmotische Kraft) der Raffinose gegenüber Rohrzucker (als einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht) festgestellt wurde, ausgehend von der Annahme, daß diese Coefficienten proportional ihrem Molekulargewicht (natürlich innerhalb einer Gruppe gleichartiger Körper) sei. Zu dem Ende wurde der Beginn der Plasmolyse⁵⁾ dieser Körper bei den violetten Zellen der Epidermis der mittleren Blattrippen von *Tradescantia discolor* studirt; wobei Er fand, daß eine Lösung von Raffinose, die 100 Thln. 5,957 Thle. Substanz enthielt, einer Rohrzuckerlösung isotonisch äquivalent war, die pro Liter 0,1 Mol. Substanz besaß. Nimmt man demzufolge an, daß 1 Liter *Raffinose* 0,1 Mol. derselben enthält, so ist das Molekulargewicht der letzteren gleich 5957 oder doch ein hiermit nahe zusammenfallendes. Nun repräsentirt aber die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$ das Molekulargewicht 596 während $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3H_2O$ durch die Zahl 396 und $C_{36}H_{64}O_{33} \cdot 10H_2O$ durch die andere 1188 dargestellt wird; demzufolge würde die Zusammensetzung der *Raffinose* durch die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$ auszudrücken sein.

Die Abhandlung von J. Joly⁶⁾ über die Bestimmung des specifischen Gewichts dichter oder poröser Körper ist ausführlich in der unten⁷⁾ bezeichneten Quelle erschienen, woselbst auch für mehrere *Mineralien* gefundenen Daten verzeichnet sind.

G. van der Mensbrugghe⁸⁾ schrieb eine eingehende Ab-

¹⁾ JB. f. 1885, 1750. — ²⁾ JB. f. 1884, 1795. — ³⁾ JB. f. 1885, 1751.

⁴⁾ Dasselbst, S. 1752. — ⁵⁾ JB. f. 1884, 115 f. — ⁶⁾ JB. f. 1887, 70 f.

⁷⁾ Phil. Mag. [5] 26. 29. — ⁸⁾ Belg. Acad. Bull. [3] 16. 31 bis 42.

handlung über den Einfluß der *Capillarität* bei der Bestimmung der *Dichte* ¹⁾, resp. die Mittel, denselben zu paralysiren, bezüglich welcher eingehend zu referiren hier nicht der Ort ist, und aus welcher Folgendes hervorgehoben werden mag. Bezeichnet V das Volum des durch ein Densimeter (in Wasser von 4°) verdrängten Wassers, so besteht die Gleichung: $V = P + 2\pi r F$, in welcher $2r$ den Durchmesser des Stiels des Instrumentes an der Stelle angiebt, wo es die Oberfläche des Wassers berührt, F die Tension des Wassers bei 4° und P das Gewicht des Instrumentes bedeutet. Gilt es nun, die Dichte V/V' genau festzustellen, so ist zunächst auf genaue Theilung des letzteren zu sehen, sodann das Gewicht P zu bestimmen und die Durchmesser $2r$ resp. $2r'$ zu messen, d. h. für das in Wasser ($2r$) resp. in die zu untersuchende Flüssigkeit ($2r'$) eingetauchte Instrument. Endlich muß man für die Tension des Wassers bei 4° ($= 7,6 \text{ mg}$) die Contractionskraft F' der Flüssigkeit kennen, deren Dichte zu bestimmen ist. Man erhält daher die letztere, indem man die augenscheinliche Dichte V/V' mit dem Quotienten $(P + 2\pi r' F')/(P + 2\pi r F)$ multiplicirt.

J. A. Groshans ²⁾ hat wiederum ³⁾ eine größere Abhandlung über die *Densitätszahlen* ⁴⁾, diesmal angewendet auf wässerige (und auch theilweise alkoholische) *Lösungen* von anorganischen und organischen *Salzen* veröffentlicht. Auch hierüber kann nicht eingehend referirt werden, zumal das Grundlegende und Wichtigste der Arbeit bereits früher ⁵⁾ Gegenstand ausführlicher Mittheilung war.

Derselbe ⁶⁾ stellte ferner folgende neue Formel auf zur Berechnung der *Molekularvolumina* chemischer Verbindungen bei ihren Siedepunkten. Bezeichnet man mit v , das Volum beim Siedepunkt, mit a das Molekulargewicht, mit p , q und r die betreffenden Zahlen für die Verbindungen $C_p H_q O_r$ (Densitätszahlen ⁷⁾,

¹⁾ Vgl. JB. f. 1869, 39 (van der Mensbrugghe). — ²⁾ Des dissolutions aqueuses par rapport aux nombres de densité des éléments par J. A. Groshans, Berlin, R. Friedländer u. Sohn, 1888, 103 Seiten. —

³⁾ JB. f. 1887, 96. — ⁴⁾ JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 f.; f. 1885, 48 ff., 51 f.

— ⁵⁾ Vgl. namentlich JB. f. 1885, 48 ff., 51 f. — ⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 220. — ⁷⁾ JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 ff.

mit B die Summe $p + q + r$ und mit 7,28 endlich eine aus den beobachteten Volumen sich ergebende Constante, so gilt für die *Verbindungen der Fettreihe* die Gleichung $v_s = a + 10(p + q) - 7,28 B$; für diejenigen der *aromatischen Reihe* $v_s = a + 10(p + q) - 15 - 7,28 B$. Hierin findet sich nicht nur die Kopp'sche Regel von der constanten Differenz ($= 22$) im specifischen Volumen der um CH_2 differirenden Homologen wieder, sondern es kann außerdem noch die zweite Regel ausgesprochen werden: Eine Verbindung der Fettreihe hat mit einer der aromatischen Reihe ein annähernd gleiches specifisches Volumen, wenn ihre Formeln die Differenz $\text{C}_2 - \text{H}_4$ aufweisen. Der wahre Unterschied beträgt etwa 0,44. Für die homologen gesättigten und ungesättigten *Kohlenwasserstoffe* der Fettreihe, bei welchen also $B = p + q$ ist, gilt dann gemäß obiger Formel $(v_s - a) B = \text{Const.} = 2,72$; sowie für die *aromatischen* die entsprechende Beziehung $(v_s - a + 15)/B = \text{Const.} = 2,72$. Dies zeigte Er an einer Reihe bekannter Verbindungen. Setzt man in die obigen Gleichungen für den Ausdruck $10(p + q)$ resp. $10(p + q) - 15$ den Ausdruck augm. ($=$ augmentum) ein und bedenkt man, daß B nicht nur, wie in jenen, $= p + q$, sondern allgemein $= p + q + r$ ist, so würde die verallgemeinerte Formel lauten: $v_s = a + \text{augm.} - 7,28 B$, in welcher also B die Summe der Densitätszahlen vorstellt. Dieses augmentum ist gleich 10 für jedes Atom C sowie auch H; gleich 0 für eins oder mehrere Atome Sauerstoff; gleich 15 für jedes Atom Cl, Br oder J, und endlich ist zu merken, daß beim Uebergang von der Fett- zur aromatischen Reihe die Zahl 15 von dem Ausdruck für v_s abgezogen ist.

Derselbe¹⁾ hat die Anwendung des obigen Ausdrucks für die Berechnung der Molekularvolumina von *Benzol*, *Naphtalin* und *Anthracen* mitgetheilt. Für Benzol gilt die bereits oben für aromatische Kohlenwasserstoffe mitgetheilte (resp. daraus abzuleitende) Gleichung: $v_s = a - 15 + 2,72 B$ ($B = p + q$), während für das Naphtalin das augmentum $= 30$, für das An-

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 220.

thracen = 45 ist; natürlich gelten diese Zahlen auch für die entsprechenden Derivate. Da *Phenanthren*¹⁾ ein mit dem Anthracen (195,82)²⁾ so gut wie identisches Molekularvolumen (= 196,71) besitzt, so würde auch für dieses das augmentum = 45 bestehen (berechnet hiernach: $v_s = 198,28$). Umgekehrt ist das Molekularvolumen von *Hexahydronaphtalin* = 171,2³⁾ verschieden von demjenigen des isomeren Cymols⁴⁾ = 184,5, sowie dasjenige des Caprylens⁵⁾ = 177,2 von demjenigen des isomeren Hexahydroisoxylols⁶⁾ = 164,8, während jede dieser Zahlen mit derjenigen hierfür nach Obigem berechneten leidlich übereinstimmt. — Endlich zeigte Er an einigen Beispielen, daß die Kopp'sche Regel, wonach das Molekularvolumen des Kohlenstoffs (C = 11) gleich der Hälfte desjenigen für Wasserstoff (H = 5,5) in Verbindungen sei, keineswegs allgemein, weder für Verbindungen der Fett- noch der aromatischen Reihe, gültig sei, und gab Er außerdem die Regel: Wenn zwei, sich in ihrer Zusammensetzung um ein Atom Kohlenstoff unterscheidende Verbindungen zur gleichen Reihe (der aromatischen, beziehungsweise Fettreihe) gehören, so unterscheiden sich ihre Molekularvolumina um 14,72; wonach für das Molekularvolumen von CH_2 die Gleichung gelte: $\text{Vol. CH}_2 = 14,72 + 7,44 = 22,16$; mithin $\text{H}_2 = 7,44$ wäre⁷⁾.

J. M. Crafts⁸⁾ brachte, beziehnehmend auf die einschlägigen Arbeiten von Lord Rayleigh⁹⁾, eine Arbeit über die Correction der Dichten von Gasen, welche aus dem Grunde nothwendig ist, weil man bei ihrer Bestimmung die Contraction vergift, welche ein Ballon erleidet, den man behufs Füllung mit Gas (resp. Wägung des letzteren) zunächst mit der Luftpumpe entleert, dann gewogen, nunmehr mit dem Gas versehen und wieder gewogen hat. Wegen der eingetretenen Contraction besitzt der ausgepumpte Ballon nicht mehr die ursprüngliche Capacität. Er

¹⁾ JB. f. 1881, 43. — ²⁾ Dasselbst. — ³⁾ JB. f. 1884, 83 (Lossen und Zander). — ⁴⁾ JB. f. 1883, 63 (Schiff). — ⁵⁾ Dasselbst. — ⁶⁾ JB. f. 1884, 83. — ⁷⁾ Nach Lossen und Zander (JB. f. 1884, 82 f.) beträgt das Molekularvolumen von $\text{H}_2 = \pm 7$. — ⁸⁾ Compt. rend. 106, 1662. — ⁹⁾ Dieser JB.: anorganische Chemie: Dichten von Wasserstoff und Sauerstoff.

faud, daß ein Ballon von vollkommen kugelförmiger Gestalt und 10,022 Liter Inhalt beim Evacuiren eine Contraction von 0,000247 seines Volumens per Atmosphäre erfuhr. Die von Regnault gegebenen Dichten der Gase corrigiren sich hiernach folgender Tabelle gemäß, in welcher d und P die Correctionen (d) resp. Maximalfehler (P) der Wägungen von Regnault angeben, reducirt auf 1 g Gas. L endlich giebt die corrigirten Gewichte für ein Liter Gas.

Gase	d Regnault	d corrigirt	d	P	L
Luft	1,00000	1,00000	0,00000	0,00050	1,29349
Stickstoff	0,97137	0,97138	+ 0,00001	0,00050	1,25647
Wasserstoff	0,06927	0,06949	+ 0,00317	0,00088	0,08988
Sauerstoff	1,10564	1,10562	— 0,00002	0,00003	1,43011
Kohlensäure	1,52910	1,52897	— 0,00009	0,00007	1,97772

A. Blümcke ¹⁾ untersuchte in Fortsetzung früherer ²⁾ Arbeiten die *specifischen Gewichte*, sowie die Dampfspannung einiger Gemische von *schwefliger Säure* und *Kohlensäure*. Es ergab sich zunächst, daß die Spannkraft ihrer Dämpfe abhängig vom Volumen war, mithin die untersuchten Gemische keineswegs gesättigte Dämpfe repräsentirten. In folgender Tabelle sind die durch graphische Interpolation sich ergebenden Werthe der specifischen Gewichte verzeichnet; unter p ferner steht der Gehalt an Kohlensäure auf 100 Thle. Mischung, unter n die Zahl der bei 0° und 760 mm Druck gemessenen Volumina gasförmiger Kohlensäure auf ein gleiches Volumen flüssiger Schwefligsäure, unter α endlich der Coëfficient α aus der Gleichung $V(1 + n\alpha) = (Vs + n\sigma)S$, in welcher V das anfängliche Volumen der schwefligen Säure, s ihr specifisches Gewicht, σ ($= 0,001965$) das specifische Gewicht der gasförmigen Kohlensäure bei 0° und 760 mm, sowie S das specifische Gewicht der Mischung bedeutet.

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 10 bis 21. — ²⁾ JB. f. 1884, 73; f. 1887, 79.

p	n	spec. G.	α	p	n	spec. G.	α
0	0	1,439	—	0	0	1,360	—
10	81	1,404	0,00171	10	77	1,324	0,00183
20	186	1,363	0,00173	20	173	1,281	0,00180
30	314	1,314	0,00178	30	297	1,232	0,00194
40	488	1,262	0,00185				
50	732	1,212	0,00188				

Für die *Dampfspannungen* der Kohlensäure - Schwefligsäure-Mischungen gab Er folgende Tabelle, in welcher die bei etwas *abweichenden Temperaturen* wirklich gefundenen Größen auf diejenigen der Tabelle interpolirt wurden.

Nr.	Proc. CO ₂ der Mischung	Druck in atm. bei							
		-17°	-15°	-10°	0°	10°	20°	30°	35°
1	0,0	—	0,80	1,00	1,53	2,26	3,24	4,52	5,28
2	0,6	—	—	—	1,83	2,66	3,69	5,00	5,78
3	1,0	1,02	—	1,39	2,02	—	—	—	—
4	1,7	—	—	—	2,29	3,11	4,20	5,63	6,44
5	1,7	1,93	—	1,68	2,34	3,20	—	—	—
6	2,6	—	1,80	2,09	2,80	3,68	4,91	6,49	7,35
7	3,5	—	—	—	3,20	3,90	5,11	6,72	7,53
8	4,8	—	—	—	3,82	4,86	6,36	7,24	9,25
9	5,0	—	2,51	3,01	3,93	4,94	—	—	—
10	10,4	4,33	—	5,02	6,42	8,61	11,08	13,77	15,46
11	16,5	5,80	—	7,11	9,09	11,48	14,21	17,73	19,61
12	23,4	7,72	—	9,30	11,79	14,75	18,40	22,74	25,06
13	29,6	—	—	11,60	14,38	18,35	22,96	28,93	30,71

Gegen einige in der Abhandlung auf R. Pictet bezügliche Bemerkungen wendete sich Letzterer¹⁾.

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 734.

Ch. Antoine¹⁾ leitete aus einer von Zeuner gegebenen Formel zwischen Druck und Volumen des Wasserdampfs: $p v^n = c$, sowie der für den Druck allein gegebenen Gleichung: $\log p = A \left(D - \frac{1000}{\theta} \right) = A D - \frac{1000 A}{\theta}$ folgende Beziehungen für die Volumina gesättigter Dämpfe ab: $\log v = 1/n (\log c - \log p)$ resp. $\log v = 1/n (\log c - A D) + (1000/n \cdot A/\theta)$. Er hat ferner gefunden, daß, wenn $n = 1,05597$, demzufolge $1000/n = 947$ gesetzt wird, man eine den Thatsachen genügende Annäherung erhält. Die Coëfficienten A der obigen Formel ergeben sich dann zu folgenden Zahlen:

Wasserdampf	$A = 1,6644$	Chloroform	$A = 1,122$
Aethyläther	1,185	Chlorkohlenstoff . . .	1,1663
Aceton	1,144	Schwefelkohlenstoff . .	1,202

Schreibt man die Formel für $\log v$ in der Form $\log v = k + 947 \cdot A/\theta$, so läßt sich der Coëfficient k für ein gegebenes Volumen v , welches einer bestimmten Temperatur θ entspricht, bestimmen, und können hiernach die Volumina obiger Verbindungen (in Litern) durch folgende Ausdrücke wiedergegeben werden:

Wasserdampf	$\log v = (1595/\theta) - 1,61585; \theta = 230 + t$
Aethyläther	$= (1122/\theta) - 1,52500; \theta = 242 + t$
Aceton	$= (1083/\theta) - 1,26000; \theta = 220 + t$
Chloroform	$= (1062/\theta) - 1,45600; \theta = 219 + t$
Chlorkohlenstoff	$= (1104/\theta) - 1,47700; \theta = 220 + t$
Schwefelkohlenstoff . .	$= (1138/\theta) - 1,37340; \theta = 246 + t$

Die Abhandlung von A. Perot²⁾ über die Bestimmung des specifischen Volumens eines gesättigten Dampfes ist sehr ausführlich an einer anderen Stelle³⁾ erschienen. Hier brachte Er noch einen zweiten *Apparat* zu gedachtem Zwecke in Vorschlag, mit welchem man ebenfalls innerhalb eines Heizbades (aus Rothkupfer) den betreffenden, zur Volumbestimmung dienenden Ballon

¹⁾ Compt. rend. 107, 1143. — ²⁾ JB. f. 1886, 63 f. — ³⁾ Ann. chim. phys. [6] 13, 145 bis 190.

mit bekanntem Inhalt füllt, aber derart, daß dieser mittelst Hahnverschlufs auf einem unterstellten Gefäße (einem kleineren Ballon) sitzt, innerhalb dessen die zu untersuchende Flüssigkeit sich befindet, deren Dämpfe in den oberen Ballon, nach dem Erhitzen, dringen und diesen damit anfüllen. Sodann wird am unteren der zur Flüssigkeit führende untere Hahn geschlossen, an einem oberen ein Aspirator befestigt und hiermit der Dampf aus dem Ballon in ein Absorptionsrohr geführt, wodurch man dessen Gewicht erfährt. — Im Anschluß hieran beschrieb Er noch eine Vorrichtung zur Bestimmung der *Verdampfungswärme* einer Flüssigkeit, mit Hülfe deren resp. der gefundenen Gröfse für das spezifische Volumen man nach der bereits mitgetheilten (l. c.) Gleichung das *mechanische Wärmeäquivalent* der betreffenden Substanz bestimmen kann. Unter Anwendung von Wasser wurde hierfür als Wärmeäquivalent 423,95, von *Aethyläther* die Zahl 424,07 und endlich von *Schwefelkohlenstoff* 424,50 gefunden.

T. St. Hunt¹⁾ berichtigte einen Fehler, der sich bei Seiner Berechnung des *Integralgewichts* (*Volumgewichts*)²⁾ von Wasser eingeschlichen, daher rührend, daß für die Gewichte von Wasserstoff und Wasser bei 0° diejenigen bei 100° substituirt wurden. Für 0° und 760 mm Druck erhält man die Zahl 21400,3, welche ungefähr gleich ist dem Product von 17,96 (H_2O) mal 1192 (= 21408)³⁾. — Das Integralgewicht von *Eis* berechnete Er Arner zu 1094; *Kalkspath* zu 584 und *Aragonit* zu 630.

A. Kleinstück⁴⁾ beschrieb eine Anwendung des *Pyknometers* für gröfsere Mengen fester Körper.

G. Vincentini und D. Omodei⁵⁾ brachten in einer Arbeit über die *Dichte* einiger *Metalle* im geschmolzenen Zustande, sowie über deren *chemische Ausdehnung* folgende betreffende Tabelle, in welcher D_0 die Dichte des Metalls bei 0°, τ seine Schmelztemperatur, D_r resp. D'_r die Dichten im festen resp. flüssigen Zustande bei dieser Temperatur, Δ die procentische *Volumände-*

¹⁾ Phil. Mag. [5] 25, 269. — ²⁾ JB. f. 1886, 61; vgl. auch die JB. f. 1887 5 kurz erwähnte Abhandlung. — ³⁾ Demnach würden nur 1192 Vol. Dampf sich zu 1 Vol. Wasser von 0° condensiren. — ⁴⁾ Arch. Pharm. [3] 1866. — ⁵⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 176.

rung im Momente des Schmelzens, α den Ausdehnungscoefficienten des festen, α' den des flüssigen Metalls (nahe dem Schmelzpunkt) vorstellt. Auch einige Metalloide mit den entsprechenden Daten enthält die Tabelle.

Metalle	D_0	τ	D_τ	D'_τ	λ	α	α'
Blei . . .	11,359	325°	11,005	10,645	3,39	0,0 ₃ 129	0,0 ₄ 884
Cadmium .	8,6681	318	8,3665	7,989	4,72	0,0 ₃ 170	0,0 ₄ 948
Wismuth .	9,787	271	9,673	10,004	—3,31	0,0 ₃ 120	0,0 ₄ 395
Zinn . . .	7,3006	226,5	7,1835	6,988	2,80	0,0 ₃ 114	0,0 ₄ 689
Schwefel .	2,0748	113	—	1,8114	—	0,0 ₃ 482	0,0 ₃ 3540
Natrium .	0,9724	97,6	0,9519	0,9287	2,5	0,0 ₃ 278	0,0 ₃ 2160
Kalium . .	0,8624	62,1	0,8514	0,8298	2,6	0,0 ₃ 299	0,0 ₃ 2500
Phosphor .	1,83676	44,4	1,80654	1,74529	3,5	0,0 ₃ 520	0,0 ₃ 3760
Quecksilber	13,5960	—38,85	14,193	13,6902	3,67	0,0 ₃ 179	—

Aus diesen und anderen Daten folgerten Sie, daß 1. die untersuchten Metalle, mit Ausnahme des *Wismuths*, sich beim Schmelzen ausdehnen; 2. der *Ausdehnungscoefficient* für flüssiges Kalium, Natrium, Zinn und Quecksilber constant sei; 3. eine von Carnelley¹⁾ aufgestellte Beziehung zwischen Ausdehnungscoefficient und *Schmelzpunkt* nicht bestehe, und endlich, daß 4. das Verhältniß des Ausdehnungscoefficienten im flüssigen zu dem im festen Zustande bei den *Elementen* (mit Ausnahme des *Wismuths*) nahezu gleich sei (= 1,5).

C. Lüdeking²⁾ beobachtete wie Vicentini³⁾, daß, analog dem Wasser, auch das *Wismuth* nicht im festen, sondern im flüssigen Zustande die größte *Dichte* zeigt. Dies wurde mit Hülfe eines *Dilatometers* constatirt, welches letztere aus einem Thermometerrohr derart bereitet war, daß es zuvörderst mit Quecksilber behufs der Calibrirung gefüllt, sodann von diesem durch Destillation befreit und zuletzt mit *Wismuth* in der Weise gefüllt wurde, daß Er es, während es in einem erhitzten und

¹⁾ JB. f. 1879, 55. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 34, 21. — ³⁾ JB. f. 1887, 80.

zunehmend langsam erkaltenden Verbrennungssofen lag, mit der abgebogenen Spitze in das geschmolzene Metall tauchte. Es liess sich dann beobachten, dass, bevor letzteres zum Erstarren kommt, eine plötzliche Ausdehnung (nach vorhergehender Zusammenziehung) stattfindet, resp. eine Zusammenziehung, wenn es unmittelbar vor dem Erstarren des *Wismuths* erwärmt. Die damit beobachtete grösste *Dichte* desselben liegt sehr nahe dem Schmelzpunkt (271°)¹⁾, nämlich zwischen 268 und 270° . Zwischen 250 und 303° beträgt die *Ausdehnung* des *Wismuths* nur $\frac{1}{15}$ von der damit verglichenen des Quecksilbers (durch Füllung des betreffenden Thermometers einmal mit Quecksilber, das zweite Mal mit *Wismuth* bestimmt); wonach der mittlere Ausdehnungscoefficient des flüssigen *Wismuths* zu $0,00004425$ anzunehmen ist, welcher Werth annähernd demjenigen des cubischen Ausdehnungscoefficienten für das feste Metall zwischen 0 und 100° ($= 0,0000411$) gleicht. Die hiervon erheblich abweichende, von Vicentini¹⁾ erhaltene Zahl führte Lüdeking auf die von Jenem angewendete, unzureichende Methode zurück.

Die Arbeit von G. Th. Gerlach²⁾ über die *specifischen Gewichte* der wässerigen *Lösungen* von *Salzen* kann auszugsweise von deshalb nicht gebracht werden, weil das darin enthaltene Material eine Zusammenstellung meist bekannter Daten ist.

B. Brauner³⁾ untersuchte die *Dichten* der *Lösungen* von *Ceriumsulfat*, indem Er zugleich der Frage Rechnung trug, ob etwa eine Lösung eines Salzanhydrids identisch sei mit einer solchen eines Salzhydrats. Dies zu untersuchen, erschien bei *Ceriumsulfat* um so interessanter, als nicht nur, wie sonst allgemein, das wasserfreie Salz löslicher als das Hydrat, sondern vielmehr mehr löslich als dieses ist und zudem das Sulfat sich leichter in kaltem als in warmem Wasser löst. Wird das wasserfreie Salz in Wasser von 0 bis 30° unter Umrühren gebracht, so löst es sich rasch und vollständig zu 60 Thln. auf 100 Thle. Wasser. Fügt man mehr hinzu, so wird nicht nur die Zuthat

¹⁾ JB. f. 1887, 80. — ²⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1888, 271 bis 358. — ³⁾ Chem. Soc. J. 53, 357.

in Form des Hydrates abgeschieden, sondern unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung auch ein Theil des bereits Gelösten, sobald die Temperatur von 15° erreicht, so erstarrt Alles zu einer krystallinischen Pasta, welche nach dem Umrühren in Flüssigkeit ablaufen läßt, die nur 27,88 Proc. des anhydrierten Salzes enthält. Bei 15° kann eine Lösung des letzteren ein Maximum 31,62 Thle. enthalten; dieselbe giebt aber auch bei nach einigem Stehen ein Präcipitat des Salzhydrates und ist überhaupt sehr schwierig, eine gesättigte, zugleich aber eine übersättigte Lösung zu erhalten. — Die Bestimmung der Dichten der *Ceriumsulfatlösungen* geschah mittelst Pyknometer, wozu eine Genauigkeit bis $\pm 0,00002$ in der Messung gestattet war. Die Temperatur wurde mit Hülfe eines Geißler'schen Thermometers bis auf $0,01^{\circ}$ festgestellt und wurden sämtliche Bestimmungen bei 15° ausgeführt; die Dichte des Wassers bei 15° ist gleich 0,999159 (Wasser von $4^{\circ} = 1$) und endlich bestimmt auch die Lösungen, wenigstens die verdünnten (die concentrirten ließen sich nicht derart behandeln), durch Auspumpen der Luft. Zum Eindampfen der Lösungen wurden Platinschalen benutzt und hierin (nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade) die jeweiligen Rückstände in einem Schwefelbade auf 440° erhitzt. — Die experimentellen Daten sind in folgenden zwei Tabellen niedergelegt, von denen sich die eine (A.) auf wasserfreie, die andere (B.) auf wasserhaltiges Salz bezieht; die erste Columnen ($x/100$) beider Tafeln giebt die Menge von Salzanhydrid in 100 Thle. vorhandenes Wasser, die zweite ($1/y$) die Anzahl Wassermoleküle an, welche 1 Mol. Salz (Anhydrid oder Hydrat) in Lösung enthält:

A. Lösungen von $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ bei 15°, bezogen auf 4°.

$\frac{z}{100}$	$\frac{1}{v}$	Gefundene Dichte	Mittlere Dichte	d berechnet	Differenz
3,17	995,9	$\left\{ \begin{array}{l} 1,030026 \\ 1,030071 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,03005 \\ \pm 0,00002 \end{array}$	1,03006	— 0,00001
6,11	516,6	$\left\{ \begin{array}{l} 1,058082 \\ 1,058152 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,05812 \\ \pm 0,00004 \end{array}$	1,05795	+ 0,00017
8,46	373,4	$\left\{ \begin{array}{l} 1,080026 \\ 1,079983 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,08000 \\ \pm 0,00002 \end{array}$	1,08003	— 0,00003
9,61	328,7	$\left\{ \begin{array}{l} 1,090810 \\ 1,090880 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,09085 \\ \pm 0,00004 \end{array}$	1,09077	+ 0,00008
10,55	299,5	$\left\{ \begin{array}{l} 1,099418 \\ 1,099362 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,09939 \\ \pm 0,00003 \end{array}$	1,09952	— 0,00013
12,66	249,5	$\left\{ \begin{array}{l} 1,119153 \\ 1,119169 \\ 1,119171 \\ 1,119196 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,11917 \\ \pm 0,00002 \end{array}$	1,11905	+ 0,00012
14,56	216,9	1,136646	1,13665	1,13651	+ 0,00004
15,64		$\left\{ \begin{array}{l} 1,146212 \\ 1,146247 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,14623 \\ \pm 0,00002 \end{array}$	1,14637	— 0,00014
21,19		$\left\{ \begin{array}{l} 1,196426 \\ 1,196367 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,19640 \\ \pm 0,00003 \end{array}$	1,19649	— 0,00009
31,62		1,28777	1,28773	1,28788	— 0,00010

B. Lösungen von $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

$\frac{z}{100}$	$\frac{1}{v}$	Gefundene Dichte	Mittlere Dichte	d berechnet	Differenz
3,18	994,2	$\left\{ \begin{array}{l} 1,030060 \\ 1,030068 \\ 1,030075 \\ 1,030106 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,03008 \\ \pm 0,00002 \end{array}$	1,03015	— 0,00007
6,31	500,3	$\left\{ \begin{array}{l} 1,059961 \\ 1,059957 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,05996 \\ \pm 0,00000 \end{array}$	1,05991	+ 0,00005
8,35	378,4	$\left\{ \begin{array}{l} 1,079062 \\ 1,079130 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,07910 \\ \pm 0,00003 \end{array}$	1,07902	+ 0,00008
8,48	372,3	$\left\{ \begin{array}{l} 1,080337 \\ 1,080282 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,08031 \\ \pm 0,00003 \end{array}$	1,08029	+ 0,00002
10,53	299,9	$\left\{ \begin{array}{l} 1,099232 \\ 1,099273 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,09928 \\ \pm 0,00001 \end{array}$	1,09936	— 0,00008
10,56	299,2	$\left\{ \begin{array}{l} 1,099606 \\ 1,099564 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,09959 \\ \pm 0,00002 \end{array}$	1,09960	— 0,00001
11,66	273,2	$\left\{ \begin{array}{l} 1,109857 \\ 1,109883 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,10987 \\ \pm 0,00001 \end{array}$	1,10981	+ 0,00006
12,24	257,9	$\left\{ \begin{array}{l} 1,115294 \\ 1,115300 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} 1,11530 \\ \pm 0,00000 \end{array}$	1,11521	+ 0,00009
14,52	217,6	1,136180	1,13618	1,13605	+ 0,00013

Die berechneten *Dichten* sind mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate nach einer Formel von A. Seydler gefunden. Letztere lautete für das Anhydrid: $d = 0,999665 + 0,0096401x - 0,0000166x^2$; für das wasserhaltige Salz: $d = 0,999636 + 0,0096646x - 0,00001839x^2$, wenn unter x die Salzmengen für 100 Thle. Wasser verstanden werden. — Aus den obigen Zahlen für die beiden Serien folgt zunächst, daß die Dichten der Lösungen des *anhydriſchen Salzes* identisch sind mit denjenigen des *Salzhydrats* und sodann, daß die sich ergebenden Differenzen lediglich den unvermeidlichen Versuchsfehlern anheimfallen. Endlich muß erwähnt werden, daß, wenn Lösungen des Hydrats sowie des Anhydrids gleicher Concentration in gleicher Weise auf dem Wasserbade verdampft werden, diejenigen des Anhydrids monokline Prismen der Formel $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ absetzen, während die Lösungen des obigen Hydrats, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, mehr geneigt sind, rhombische Octaëder der gleichen Zusammensetzung abzuscheiden.

Die Arbeiten von C. Puschl¹⁾ über das Verhalten der *Gase* zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac, sowie dasjenige des *Wasserstoffs*²⁾ zum Mariotte'schen Gesetz, sind auch in der unten verzeichneten Quelle³⁾ zu finden. — In einer Fortsetzung dieser Untersuchungen hat Derselbe⁴⁾ das Verhalten der *Gase* zum Mariotte'schen Gesetze bei sehr hohen Temperaturen studirt; sowie ferner eine Abhandlung über die Zusammendrückbarkeit der *Gase* und *Flüssigkeiten*⁵⁾ geschrieben, welche Arbeiten wie die obigen, lediglich mathematisch-physikalischen Inhalt sind.

E. H. Amagat⁶⁾ befaßte sich mit der Untersuchung über die Compressibilität von *Gasen*. Die Methode (resp. der Apparat dazu) war die gleiche wie die für Flüssigkeiten⁷⁾ angewendet und konnte zunächst constatirt werden, daß die erhaltenen Zahlen

¹⁾ JB. f. 1887, 101 f. — ²⁾ Dasselbst, S. 102. — ³⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 54 bis 64; 96, 313. — ⁴⁾ Monatsh. Chem. 9, 93; Wien. Akad. Ber. II. 97, 142. — ⁵⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 1028. — ⁶⁾ Compt. rend. 107, 522. — ⁷⁾ JB. f. 1877, 70; f. 1886, 128 f.; f. 1887, 149 f.

werthe wesentlich von denjenigen Natterer's¹⁾ abwichen, derart, daß für die gleiche Volumreduction ein viel höherer Druck erforderlich war, als Letzterer ihn angiebt. Die Versuche betrafen: *Sauerstoff*, *Wasserstoff*, *Stickstoff* und *Luft*, und beziehen sich die nachfolgenden Daten lediglich auf starke Drucke. Unter der Annahme, es nehme das betreffende Gasvolumen bei 760 mm Druck und 15° das Volumen 1 ein, so zeigt es bei den angegebenen Drucken und der gleichen Temperatur folgende Volumina:

Druck in atm.	Luft	Stickstoff	Sauerstoff	Wasserstoff
760	0,002200	0,002262	—	—
1000	0,001974	0,002082	0,001735	0,001688
1500	0,001709	0,001763	0,001492	0,001344
2000	0,001566	0,001613	0,001373	0,001161
2500	0,001469	0,001515	0,001294	0,001017
3000	0,001401	0,001446	0,001235	0,000964

Berechnet man hiernach den *Compressibilitätscoefficienten* von 500 m 500 atm., so erhält man die folgenden Daten:

Druckgrenzen in atm.	Luft	Stickstoff	Sauerstoff	Wasserstoff
750 bis 1000	0,000411	0,000407	—	—
1000 „ 1500	0,000268	0,000265	0,000258	0,000108
1500 „ 2000	0,000167	0,000170	0,000160	0,000272
2000 „ 2500	0,000123	0,000122	0,000115	0,000197
2500 „ 3000	0,000093	0,000091	0,000091	0,000158

Demzufolge besitzen Sauerstoff, Stickstoff und Luft unter starken Drucken nahezu den gleichen Compressibilitätscoefficienten; verglichen mit demjenigen von Flüssigkeiten, besitzen die letzteren Gase bei 3000 atm. den betreffenden Coefficienten für Alkohol²⁾ bei 1 resp. 8 atm., während derjenige des Wasserstoffs dem

¹⁾ JB. f. 1851, 59; f. 1854, 87. — ²⁾ JB. f. 1877, 70.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1884.

Coëfficienten für Aether ¹⁾ bei 1 atm. entspricht. — Bei steigender Temperatur vergrößert sich natürlich der Compressibilitätscoëfficient, wie eingehend für Wasserstoff gezeigt wurde. Endlich fügte Er noch eine Tabelle der *Dichten* jener Gase bei, wonach hierfür die folgenden (augenscheinlichen resp. wirklichen letztere in Klammern gesetzten) Daten gelten: *d* bei 3000 atm. bezogen auf Wasser, für *Sauerstoff* 1,0972 (1,1054), *Luft* 0,872 (0,8817), *Stickstoff* 0,8231 (0,8293) und *Wasserstoff* 0,0880 (0,0887).

Ein nachgelassenes umfangreiches Manuscript von S. v. Wroblewski ²⁾ beschäftigt sich in eingehender Weise mit der (nach ihm theoretisch möglichen) Zusammendrückbarkeit des *Wasserstoffs* resp. den Versuchen zur Verflüssigung desselben. Ein bestimmtes Resultat wurde für die Verflüssigung nicht erhalten. Es kann daher hier wesentlich nur über die Compressibilität referirt werden. Es ist demzufolge zu verzeichnen, daß sich 1. die Untersuchungsmethode auf die Comprimirung bei vier Temperaturen: derjenigen des Dampfes von siedendem Wasser, der Schmelztemperatur des Eises, der Siedetemperatur des Aethylen und derjenigen des Sauerstoffs, (alle Temperaturen unter Atmosphärendruck) erstreckte; mithin auf ein Intervall der Temperaturen + 100 bis — 183°. Die Drucke betrugen 1 bis 70 Atmosphären. 2. Die Darstellung des Gases geschah mit aller Sorgfalt aus reinstem Zink und verdünnter, mit etwas Platinchlorid versetzter reiner Schwefelsäure in einem mit Eis gekühlten Gefäße, es wurde darauf mit Wasser, Baryumnitrat, Baryt, Bleinitrat und Silbersulfat gewaschen, in einem kleinen, mit Wasser gefüllten Glockengasometer gesammelt, mit Chlورcalcium und Schwefelsäure getrocknet und dann in dem Grade, wie die Gasentwicklung vor sich ging, langsam (vor dem Gebrauch) auf 100 atm. comprimirt. Zur Comprimirung diente eine für hohe Drucke eingerichtete Natterer'sche Pumpe. — Ueber die Versuche mit siedendem Wasser, Eis und Aethylen sind ausführliche Tabellen gegeben, und wurde aus den betreffenden Daten eine Anpassung an die Formel $vp = a + bp - cp^2$ zu gewinnt

¹⁾ JB. f. 1886, 129. — ²⁾ Monatsh. Chem. 9, 1067, 59 Seiten.

versucht, in welcher letzteren v das Volumen, p den Druck, sowie a , b und c Functionen der Temperatur sind. In der That ergab sich die Anwendbarkeit dieser Gleichung, welches beweist, daß der Wasserstoff zwischen den Drucken von 1 bis 70 atm. nicht nur bei 100° (genau bei 99.14° , dem von Ihm bei Seinen Versuchen beobachteten Siedepunkt des Wassers) und 0° , sondern auch bei -103.55° (Siedepunkt des Aethylens) sich so verhält, wie Regnault ihn bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und Amagat¹⁾ zwischen 17.7 und 100.1° fanden; d. h. also, daß das Product vp bei Zunahme des Druckes selbst bei der Temperatur des siedenden Aethylens stets im Wachsen begriffen ist. Bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs²⁾ verhält sich der Wasserstoff bereits derart, wie alle Gase bei gewöhnlicher Temperatur; d. h. das Product vp nimmt zuerst mit der Druckzunahme ab, in der Nähe von 14 atm. beobachtet man sodann ein Minimum, wonach wieder ein Ansteigen von vp beginnt. Von 16 atm. an können die Beobachtungen durch die Formel $v(p) = 0.3322739 + 0.0002599317(p) + 0.0000003091856(p)^2$ dargestellt werden. Im Uebrigen wird die *Isotherme* durch folgende vier Gleichungen wiedergegeben, von denen die letztere die soeben für den siedenden Sauerstoff vermerkte ist: bei 99.14° : $v(p) = 1.361299 + 0.001360051(p) - 0.000004099268(p)^2$; bei 0° : $v(p) = 0.997393 + 0.001308924(p) - 0.000004257472(p)^2$; bei -103.55° : $v(p) = 0.6187044 + 0.00087512(p) - 0.0000026916(p)^2$; bei -182.446° : $v(p) = 0.3322739 + 0.0002599317(p) + 0.0000003091856(p)^2$. Von diesen sind die drei ersten für Drucke von 1 bis 70 atm., die vierte ist für solche von 16 bis 70 atm. gültig. Auf Grund des in diesen Gleichungen enthaltenen Beobachtungsmaterials kommt man dann für p zu dem Ausdruck: $(p) = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K}{\epsilon^T v^2}$, in welchem T die absolute Temperatur des Gases darstellt, $R = 1.273$, $\alpha = 0.00111665$, $K = 0.00051017$ und $\epsilon = 1.003892$ ist. — Zwei (letzte) Capitel der Arbeit behandeln „den kritischen Zu-

¹⁾ In der JB. f. 1880, 63 ausgezogenen Abhandlung. — ²⁾ JB. f. 1885, 139 — 141, 5^o).

stand“ und den „übereinstimmenden Zustand“ (nach einem der Waals'schen Ausdruck). Es wird darin die Möglichkeit dargethan, aus seiner Isotherme den *kritischen Punkt* eines Gases zu berechnen, und zwar gestützt auf einschlägige Entwicklungen von Sarrau, van der Waals u. A. (in den JB. nicht übergegangen). Er leitete auf die Weise für *Wasserstoff* die kritische Temperatur $-240,4^{\circ}$ unter dem kritischen Druck von 13,3 atm.

In einer Arbeit von Th. Andrews¹⁾, betitelt: „Ueber Eigenschaften der Materie im gasförmigen und flüssigen Zustande“²⁾, wurden Versuche mitgetheilt über die *Compressibilität* von *Gasgemischen* aus *Kohlensäure* und *Stickstoff*, von welchen Gasen erstere bekanntlich leicht zu verflüssigen ist. Die hier sich etwa ergebenden Gesetzmäßigkeiten würden also (zu hohen Drucken) Gemische von *Flüssigkeiten mit Gasen* betreffen und sollten die Untersuchungen auch vor Allem dazu dienen, die Gültigkeit des Dalton'schen Gesetzes für solche Gemische zu prüfen, zum Unterschiede von wirklichen Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten. Die Temperatur betrug in vier Versuchsreihen resp. $2,2^{\circ}$, $7,5^{\circ}$, $31,3^{\circ}$ und $48,4^{\circ}$, während die dabei zur Ausübung kommenden Drucke zwischen resp. 42,05 und 123,40 atm., 38 und 283,90 atm., 42,26 und 221,70 atm., sowie endlich 41,90 und 223,60 atm. variierten. Angewendet wurde im Uebrigen stets ein Gemisch von 3 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Stickstoff. In keinem einzigen Falle ließ sich merkwürdiger Weise (dem Verhalten ungemischten Gases zuwider) eine Verflüssigung der Kohlensäure wahrnehmen, obschon z. B. in der ersten Versuchsreihe die Temperatur fast 29 Grade unterhalb ihres kritischen Punktes³⁾ lag. Ferner zeigten die nach den Resultaten construirten Curven ziemlich erhebliche Abweichungen von der Theorie, so daß also das Dalton'sche Gesetz der *Dampfspannungen* für die in Betracht stehenden Fälle nicht mehr gültig erscheint, d. h. allgemein nicht mehr, oder vielmehr nur annähernd, gültig für Gemische

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 13, 411; siehe auch Ann. Phys. Beibl. 12,

— ²⁾ Vgl. dessen frühere Arbeit JB. f. 1870. 25. — ³⁾ Dasselbst, 1 (= $30,92^{\circ}$).

Gasen und Dämpfen. Außerdem läßt sich schließen, daß die Bezugsgröße eines sogenannten permanenten Gases zu einem comprimirbaren den *kritischen Punkt* des letzteren herabdrückt. Um diese letztere Thatsache genauer zu präcisiren, machte Er noch mehrere Versuche mit verschiedenen zusammengesetzten Gemischen, wobei sich Folgendes herausstellte: Für ein solches von 6,2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff, welches also 15,9 Proc. Stickstoff enthielt, erschien erst bei 48,3 atm. Druck und der Temperatur 3,5° eine Flüssigkeit, deren Volumen durch Druckerhöhung vergrößert wurde. Bei der Erhöhung des Druckes bis auf 102 atm. gelang es sogar, das dabei anfangs noch restirende Gasvolumen von 1,7 Vol. durch verlängerte Wirkung gänzlich zum Verschwinden zu bringen, so daß offenbar der Stickstoff sich in der flüssigen Kohlensäure aufgelöst hatte. Für ein Gemisch aus 1 Vol. Stickstoff und 3,43 Vol. Kohlensäure (enthaltend 22,5 Proc. Stickstoff) lag der kritische Punkt bei 14° unter dem correspondirenden Druck von 98 atm.; bei 6,3° unter 90,9 atm.; bei 9,9° unter 92,7 atm.; bei 13,2° unter 94,4 atm. Um zu constatiren, ob während der *Diffusion* der *Gase* unter starkem Druck eine Volumänderung stattgefunden habe, liefs Er denselben ungefähr 24 Stunden hindurch unter demjenigen Druck stehen, bei welchem die Beobachtung gemacht werden sollte, las dann das Volumen ab (unter Notirung von Druck und Temperatur) und unterwarf das Gemisch, um die Kohlensäure zu verflüssigen, einem starken Druck, sowie einer Temperatur von -12° . Hiernach wurde Druck und Temperatur wieder auf den ursprünglichen Zustand gebracht und das Volumen von Neuem abgelesen. Es zeigte sich sodann eine Verminderung desselben um ein Sechzigstel; während aber nunmehr das Ganze unter gleichem Druck und gleicher Temperatur längere Zeit hindurch verblieb, fand eine langsame Diffusion statt, wonach allmählich das ursprüngliche Volumen wieder eintrat. Bei der Diffusion findet demzufolge eine Volumvergrößerung statt, welche, wenn jene durch starken Druck und starke Temperaturerniedrigung aufgehoben wird, einer Volumverminderung Platz macht, die wiederum, wenn nunmehr erneute Diffusion erfolgt, die Vergrößerung wieder herstellt.

L. Cailletet¹⁾ beschrieb einen *Apparat*, welcher gestattet, eine Substanz inmitten eines comprimierten *Gases* auf eine hohe *Temperatur* zu erhitzen. Mit demselben läßt sich eine Erhitzung bis in die Nähe des schmelzenden Platins erzielen, indem man dabei zu gleicher Zeit nach Belieben sowohl das Gas als auch den Druck ändern kann. Er besteht aus einem Eisenblock, der in seinem Inneren einen cylindrisch geformten, $\frac{1}{4}$ Liter fassenden leeren Raum mit Metallverschluss trägt. An letzterem ist ein Metallstück befestigt, an welchem wiederum ein kleines Gefäß aus Platin hängt, das die zu erhitzende Substanz aufnimmt. Durch den Block ist eine Oeffnung gebohrt, an welche ein capillares Kupferrohr angeschmolzen ist, das zu dem Behälter mit dem comprimierten Gase führt. Endlich ist noch ein Fenster zur Beobachtung aus dickem Glase angebracht, welche letztere übrigens mit Hülfe eines Spiegels geschieht. Der Apparat für das zu comprimirende Gas besteht aus einem Behälter mit Quecksilberpumpe und Manometer.

F. Fuchs²⁾ schrieb eine größere Abhandlung über das Verhalten einiger *Gase* zum Boyle'schen Gesetz, welche hier des Ausführlichen nicht wiedergegeben werden kann und woraus daher nur das Wichtigste hervorzuheben ist. Die einschlägigen Versuche wurden mit *Luft*, *Kohlensäure*, *schwefliger Säure* und *Wasserstoff* angestellt; das Verfahren bestand darin, die gegebene Gasmenge nach einander in drei genau ausgemessene Räume einzuschließen und aus den beobachteten Druckdifferenzen, im Verein mit den bekannten Voluminen, die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze zu berechnen. Es wurde also eine Messung absoluter Drucke umgangen, unter der Annahme, daß bei den in Frage kommenden kleinen Druckintervallen die Abweichung sich als eine lineare Function der Druckdifferenz darstellen lasse. Der in Benutzung kommende *Apparat* bestand im Wesentlichen aus einem Glaskörper mit drei Kugeln, welche mit Capillarröhren sowohl unter sich als auch mit zwei, etwa 40 cm langen, vertical hinabgehenden Glasröhren verbunden waren. Diese Vorrichtung

¹⁾ Compt. rend. 106, 333. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 35, 430.

zucht auf zwei Armen einer an einem kreisrunden Stabe angebrachten Messinghülse, welche verschoben resp. festgestellt werden kann. Neben diesem Stabe endlich ist ein mit einer Millimetertheilung versehener anderer Stab angebracht, welcher wie vorher auf einem eisernen Dreifusse aufsitzt. Der Inhalt der drei Kugeln, in welche die Gase nach einander eintraten, wurde durch Quecksilber, welches am Apparate selbst innerhalb geeigneter Gefäße sich befand, gemessen, und konnten ferner die Gase mittelst derselben unter beliebigen Druck gestellt werden, indem die Kugeln, zu den Kugeln führenden Glasröhren hiermit in Verbindung gesetzt wurden. Die sich aus den derart angestellten Beobachtungen ergebenden Schlussfolgerungen waren die folgenden: 1. Bei mittleren Temperaturen definiert das *Boyle'sche Gesetz* im Allgemeinen nicht den Grenzzustand, welchem sich die Gase bei fortgesetzter Verdünnung nähern, sondern nur den Uebergang von positiven zu negativen Abweichungen. Letzterer tritt sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Drucken statt, aber immer nur in fast unendlich kleinen Druckintervallen, weil jede endlich groÙe Volumveränderung auch die Kräfte verändert, welche zwischen den Molekülen des Gases thätig sind. Z. B. für atmosphärische *Luft* findet ein solcher Zeichenwechsel der Abweichung unter einem Drucke statt, der wenig geringer ist als der atmosphärische; für *Kohlensäure* und *schwerflüchtige Säure* tritt jedoch derselbe bei beträchtlich geringeren Drucken ein, und zwar solchen, die jedenfalls noch weit unterhalb der niedrigsten liegen, worauf sich die Versuche erstreckten (± 250 mm). Die Abweichungen des *Wasserstoffs* vom Boyle'schen sind bei niedrigen Drucken so gering, daß dieses Gas hiernach als ein ideales angesehen werden muß.

Aus einer Abhandlung von F. Braun¹⁾, welche des Einzelnen wegen nicht zur Darstellung kommen kann, über den *Druck gemischter Gase*, ist zu entnehmen, daß die Spannung eines gesättigten *Dampfes* in einem Gase (schweflige Säure in Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w.), selbst wenn sonst alle

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 943.

störenden Einflüsse vermieden sind, nicht immer gleich derjenigen im Vacuum ist. Diejenige der *schwefligen Säure* bei ihrem Siedepunkt würde z. B. kleiner sein in *Kohlensäure* um mindestens 3,9 mm, in *Stickstoff* um 1,3 mm.

Aus einer Abhandlung von C. Barus¹⁾ über die *Viscosität der Gase* bei hohen *Temperaturen* geht hervor, daß ihre mittlere Viscosität wächst proportional der $\frac{2}{3}$ Potenz der absoluten Temperatur. Interpretirt im Sinne der Clausius-Maxwell'schen Theorie darf man also sagen, daß die mittlere Weglänge der *Moleküle* eines vollkommenen Gases proportional der sechsten Wurzel seiner absoluten Temperatur variirt. Untersucht wurden diese Gesetze an *Luft* und *Wasserstoff* und wurde die Temperatur von ± 400 bis 1200° gesteigert.

Gegenüber v. Wroblewski²⁾, welcher eine Absorption der *Gase* durch *Kautschuk* annehmen zu dürfen glaubte, kam G. Hüfner³⁾ im Gegentheil zu dem Resultat, daß eine solche im Allgemeinen nicht stattfindet. Letzterer benutzte für Seine Versuche grauen, vulcanisirten Kautschuk, welcher eine halbe Stunde lang mit Wasser ausgekocht und sodann rasch mit kaltem Wasser gekühlt war. Derselbe besaß dann bei 0° das spec. Gewicht 1,0084, bei 21° dagegen 0,9965; wonach sich der *Ausdehnungscoefficient* desselben zu 0,0006 pro Grad berechnet. Der zu den Versuchen dienende *Apparat* ist im Wesentlichen von Ihm⁴⁾ schon früher beschrieben worden; die untersuchten Gase waren *Luft*, *Stickstoff*, *Kohlensäure* und *Wasserstoff* und wurde der Kautschuk, ehe er mit diesen in Berührung kam, noch mehrere Tage lang in einem mit Phosphorsäureanhydrid getrockneten Vacuum erhalten. Ueberhaupt legte Er auf die Anwendung trockener Substanzen, z. B. auch eines tagelang über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Quecksilbers (für das Manometer des Apparats), das größte Gewicht. — Da die einzelnen Versuche hier nicht mitgetheilt werden können, so seien aus der Arbeit noch folgende Schlüsse hervorgehoben: 1. Für *Luft* gegenüber grauem, vulcani-

¹⁾ Sill. Am. J. [3] 35, 407. — ²⁾ JB. f. 1879, 72. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 34, 1 bis 10. — ⁴⁾ JB. f. 1882, 84.

tem Kautschuk giebt es innerhalb der Temperaturen von 5 bis 30° überhaupt keinen bestimmten Absorptionscoefficienten resp. keine bestimmbare Absorption. Die scheinbare Absorption durch Sauerstoff ist wesentlich zurückzuführen auf eine bei jeder der genannten Temperaturen ununterbrochen vor sich gehende Aufnahme von Sauerstoff, der wahrscheinlich zur Oxydation des Kautschuks dient. 2. Innerhalb der Temperaturen von 15 bis 30° werden ebensowenig meßbare Mengen von *Stickstoff* durch Kautschuk absorbirt; dasselbe gilt 3. für *Wasserstoff* bei den Temperaturen -2 bis $+13^{\circ}$. Dagegen absorbirt 4. der graue, vulcanisirte Kautschuk von *Kohlensäure* bei einer Temperatur von ungefähr -2° etwa sein gleiches Volumen; der specifische Absorptionscoefficient des Gases nimmt ab bei wachsender Temperatur.

P. de Heen¹⁾ führte gegenüber Hirn, welcher in Seiner²⁾ Thermodynamik die mechanische Wärmelehre bestreitet, zunächst die Reihe bekannter Thatsachen³⁾ an, nach welchen im Gegensatz zu Jenem dargethan wird, daß die Gesetze der *inneren Reibung der Gase* nicht damit in Widerspruch stehen. Hirn schloß aus Seinen Beobachtungen, daß die Reibung der Gase abnimmt mit der Temperatur veränderlich sei (welches nach Clausius, d. h. der mechanischen Wärmetheorie, statthaben müßte), während obige Untersuchungen nicht nur diese Veränderlichkeit bestätigen, sondern vielmehr zeigen, daß die letztere noch größer ist, als die Theorie fordert (d. h. der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional). Um die letztere Anomalie aufzuklären, nimmt de Heen an, daß die Bahnen der *Moleküle* nicht allgemein als geradlinig betrachtet werden können, es sei denn innerhalb eines verhältnißmäßig kleinen Raumes. Betrachtet man nämlich die Formel der Wärmetheorie: $\eta = \frac{1}{3} g \cdot m \cdot n \cdot u \cdot l$, in welcher g die Schwerkraft, m die Masse der Moleküle, n ihre Anzahl, u ihre Geschwindigkeit und l die Weglänge bedeutet, so

¹⁾ Belg. Acad. Bull. [3] 16, 195. — ²⁾ Im JB. f. 1875, 46 kurz erwähnt. — Puluj, JB. f. 1879, 74; E. Wiedemann, JB. f. 1876, 45; Schumann, f. 1884, 87 f.; Holmann, JB. f. 1877, 67; Barus, dieser JB., S. 169.

steht nichts im Wege, l als variabel anzunehmen, selbst wenn n constant ist, nämlich je nachdem die Bahn mehr oder weniger ausgedehnt ist. Es könnte sogar angenommen werden, daß die Länge des geradlinigen Weges eine Function der Geschwindigkeit oder der absoluten Temperatur sei. Für niedere Drucke werden die Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtungen (falls die Wärmelehre von Clausius überhaupt richtig ist) allerdings unerhebliche, dagegen für höhere (sowohl negative als positive) dürften, falls obige Betrachtung zulässig, dennoch solche Abweichungen zu constatiren sein; mithin anzunehmen, daß die Veränderlichkeit der inneren Reibung eines Gases mit der Temperatur eine Function des Druckes sei. Um dies zu prüfen, bediente Er sich eines im Original mit Zeichnung erläuterten Apparates, der im Allgemeinen aus einem Cylinder von Kupferblech mit der Länge 0,85 m bestand, welcher um eine Axe rotiren konnte und durchschnitten wurde von einer Messingröhre mit dem Durchmesser 2 cm, deren innere Oberfläche völlig polirt und deren eines Ende mit einem Hahn versehen war, während das andere einen Elektromagneten trug. Um den Strom unterbrechen zu können, ist für einen Commutator Sorge getragen. Im Inneren der Röhre befindet sich ein Läufer von feinem Kupferblech. 85 mm lang und ungefähr 21 g an Gewicht betragend. Der Durchmesser beträgt etwas (0,35 mm) weniger als derjenige der Messingröhre, und der obere Theil ist mit einem Eisendraht, zur Anziehung durch den Magneten, versehen. Zur Operation wird in den Kupfercylinder Oel gegossen, dessen Temperatur ein Thermometer mißt, und der Apparat in eine derartige Stellung gebracht, daß der Elektromagnet an dem unteren Theile sitzt und der Läufer somit durch ihn festgehalten wird; sodann ist der Cylinder nach der entgegengesetzten Richtung zu drehen, bis er völlig vertical steht (mit Hülfe eines Bleifadens zu messen). Nunmehr wird der Strom plötzlich unterbrochen, so daß der Läufer in Bewegung kommt, und mißt man danach die Zeit (mittelst eines $\frac{1}{5}$ Secundenschlägers), bis derselbe der Länge nach die Röhre passirt hat, welches an der Erschütterung zu erkennen ist, die das Aufschlagen am anderen Ende verursacht.

Um bei verschiedenen Temperaturen zu operiren, läßt sich dann zeitweilig der Cylinder in eine horizontale Lage stellen, damit das Oel bis zur gewünschten Höhe erwärmt wird. Die Zeit, welche der Läufer benöthigt, um die Länge der (mit Luft gefüllten) Röhre zu durchlaufen, ist aber nun die gleiche, welche die darin vorhandene Luft gebrauchen würde, um unter dem gleichen Druck (d. h. dem durch das Gewicht des Läufers ausgeübten) aus der capillaren, zwischen Läufer und Röhre befindlichen Oeffnung zu entweichen. Man mißt daher durch diese Operation die *Ausflusgeschwindigkeit* der Luft (resp. eines Gases) aus einer Capillare. Wird nunmehr mit T die Zeit bezeichnet, welche der Läufer zum Durchlaufen der Röhre verbraucht, sowie mit η die innere Reibung, so kann man schreiben: $\eta = T \times \text{const.}$ Aus den im Original hierfür nach den entsprechenden Beobachtungsergebnissen zusammengestellten Tabellen, welche für die resp. Drucke von 10, 20, 30, 41, 78, 105, 160, 297, 760, 1520 und 280 mm gelten, sowie die Temperaturen 0° , 100° , 200° und 300° , lassen sich nun nachstehende Schlussfolgerungen ableiten: 1. Der innere Reibungscoefficient der *Luft* bei 0° verändert sich nur wenig (d. h. er vermindert sich schwach, wenn der Druck abnimmt) zwischen 10 und 760 mm Quecksilberdruck; 2. bei einer Erhöhung desselben auf 2 bis 3 atm. jedoch wächst ersterer bedeutend; man darf 3. annehmen, daß der Reibungscoefficient bei Drucke zwischen 10 und 80 mm sich gleichmäßig mit steigender Temperatur ändert; daß dagegen 4. oberhalb 80 mm Druck der Coefficient sich rascher damit ändert; 5. diese Aenderung mit der Temperatur scheint ein Maximum bei etwa 300 mm zu besitzen, oberhalb welchen Druckes sie mehr und mehr abnimmt. In folgender Tabelle sind die gefundenen Reibungscoefficienten η mit den auf Grundlage der oben erwähnten Versuche von Puluj u. s. w. berechneten zusammengestellt, nach welchen letzteren die innere Reibung der Luft für den Normaldruck in der Potenz $\frac{2}{3}$ der absoluten Temperatur (T') zunimmt.

Temperaturen	Absolute Temp. T	\sqrt{T}	η berechnet	η beobachtet
0°	273°	41,08	1,000	1,000
100	373	51,83	1,261	1,209
200	473	60,71	1,477	1,417
300	573	69,00	1,679	1,646

Hiernach weichen die von de Heen beobachteten Werthe allerdings etwas von den berechneten ab, indess so wenig, daß sie vielleicht durch die Annahme zu erklären sind, es sei die Reibung der Luft gegen die Gefäßwände nicht völlig zu vernachlässigen. Trifft jedoch andererseits Dessen Voraussetzung zu, daß die Theorie nach welcher der Reibungscoefficient proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur bei höheren Wärmegraden zunimmt, nur für niedere Drucke gelte, so muß diese Regelmäßigkeit sich auch für solche zwischen 10 und 80 mm (siehe obige Regel 4.) Tension zeigen. Dies wurde auch in der That erkannt wie folgende Tabelle lehrt:

Temperaturen	Absolute Temp. T	\sqrt{T}	η berechnet	Mittlere Werthe von für Drucke von 10, 20, 30, 41 u. 75 mm
0°	273°	16,52	1,000	1,000
100	373	19,31	1,169	1,146
200	473	21,75	1,316	1,284
300	573	23,94	1,449	1,437

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist also eine durchaus gute. Der Clausius'sche Satz von der Veränderlichkeit der *Reibungscoefficienten der Gase* mit der *Temperatur* ist mithin völlig aufrecht zu erhalten, jedoch mit der Einschränkung, daß derselbe mathematisch (proportional der Quadratwurzel von T) nur für genügend *verdünnte* Gase gilt.

Ein Auszug aus einer Arbeit von V. H. Veley¹⁾ über die Bedingungen der *Gasentbindung* aus homogenen *Flüssigkeiten* bringt folgende Mittheilungen. Es wurde zunächst gefunden, daß die Hinzufügung von fein zertheilten, chemisch unwirksamen Partikeln die Geschwindigkeit der Gasentbindung aus Flüssigkeiten, worin Gase sich bilden, erhöht. Dies wurde untersucht: 1. bei der Zersetzung der *Ameisensäure* zu Kohlensäure; 2. bei derjenigen von *salpetrigsaurem Ammonium* in wässriger Lösung zu Stickstoff; 3. bei der Reduction von *Salpetersäure* zu Stickoxyd durch Eisensulfat; 4. bei der Zersetzung von *Ammoniumnitrat* durch Erhitzen zu Stickoxydul, und endlich 5. bei der Zersetzung von *Kaliumchlorat* zu Sauerstoff. Die hierzu dienenden, fein zertheilten Substanzen waren Bimsstein, Kieselerde, Graphit, präcipitirtes Baryumsulfat und Glasstaub. Sodann wurde beobachtet, daß bei gleichbleibender Temperatur die Gasentwicklung anfangs gering ist und dann allmählich wächst bis zum Maximum, welches letztere sich einige Zeit lang constant erhält; von hier an nimmt sie proportional der Verminderung der Masse ab. Dies wurde ebenfalls beobachtet bei der Zersetzung der *Ameisensäure*, sodann bei derjenigen von *Kaliumferrocyanid* sowie *Ozalsäure*, sämmtlich durch concentrirte Schwefelsäure, ferner bei derjenigen von *Ammoniumnitrat* und auch von *Ammonnitrit*, letzteres in wässriger Lösung. Die gleiche Erscheinung nimmt man wahr, wenn, bei gleichbleibender Temperatur, der Druck plötzlich vermehrt wird; wird derselbe im Gegentheil reducirt (auf ein Bruchtheil einer Atmosphäre), so beobachtet man keine dauernde, sondern nur eine zeitweise Beeinflussung, und zwar ein Wachsthum der Gasentwicklung, während umgekehrt Vermehrung des Drucks eine zeitweilige Verringerung der Entbindung erzeugt. — Die Zersetzung der *Ameisensäure* in Kohlenoxyd und Wasser durch Schwefelsäure wurde eingehend mit Hülfe eines Apparates studirt, durch welchen die Temperatur bis auf $1/30^{\circ}$ constant erhalten werden konnte. Hierdurch ergab sich, daß die Entwicklung von *Kohlenoxyd* ausgedrückt werden konnte durch die Gleichung:

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 239.

$\log (\tau - t) + \log r = \log c$, in welcher τ die vom Beginn der Beobachtung an verflossene Zeit vorstellt, t das Zeitintervall vom Augenblick des Anfangs bis zu demjenigen, bei welchem unter sonst gleichbleibenden Umständen das Zeitintervall für einheitliche Aenderung gleich Null gewesen sein würde; r ist die Masse am Ende einer jeden Beobachtung und c eine Constante. Die hiermit erhaltenen Resultate stimmten mit der Beobachtung sowohl für das Zeitintervall von 30 als auch 960 Minuten. Die Gleichung für die chemische Aenderung in Ausdrücken der Masse dürfte deshalb sein $dr/d\tau = -(r^2/c)$, und zwar unter der Voraussetzung der Umsetzung äquivalenter Massen. $1/c$ wäre dann in jedem Versuche der Betrag einer jeden Masseneinheit, welche mit der anderen in der Zeiteinheit reagirt, vorausgesetzt, daß eine Masseneinheit von jeder Substanz vorhanden ist. Da nun äquivalente Massen bei der Umsetzung theilnehmen, so darf auch hiernach (wie sonst üblich) angenommen werden, es zerfalle zunächst die Oxalsäure in ihr (unbeständiges) Anhydrid u. s. w.

Nach L. Houllivigke ¹⁾ nimmt der *Löslichkeitscoefficient* der Gase in Flüssigkeiten, anstatt, wie bisher angenommen, mit dem Drucke zu wachsen, im Gegentheil damit ab. Zu diesen Resultate kam Er bei der Wiederberechnung der einschlägigen Versuche von Khanikoff und Louguinine ²⁾; numerisch gestaltet sich dasselbe derart, daß zwischen 690 und 3120 mm Druck eine Abnahme von 1,08 bis 1,03 des Löslichkeitscoefficienten erfolgt.

Aus einer Abhandlung von A. Berliner ³⁾ über das *Zerstäuben glühender Metalle*, wie es zuerst von Nahrwold ⁴⁾ beobachtet wurde, ist das Resultat hervorzuheben, daß diese Zerstäubung bewirkt wird durch ocludirtes Gas. Mindestens ist das Vorhandensein resp. Entweichen eines solchen Gases notwendige Bedingung für die Erscheinung, und wahrscheinlich bewirkt eben das austretende Gas das Zerstäuben auf rein mechanischem Wege. Wird ein *Platinstreifen* innerhalb eines engen

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 748. — ²⁾ JB. f. 1867, 90. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 33, 289. — ⁴⁾ JB. f. 1837, 271 f.

Glasrohres, sowie mittelst eines galvanischen Stromes zum Erglühen gebracht, so bildet sich ein schon von Nahrwold (l. c.) beobachteter feiner Platinbeschlag an den Wänden des Rohres. Benutzt man nun ein Rohr, welches beliebig evacuirt, resp. mit Gas (Luft) verschon werden kann, so zeigt sich, daß glühendes Platin, nachdem es von occludirtem Gas befreit ist, nicht mehr zerstäubt, daß aber das Zerstäuben beim Zulassen von Gas auf das Metall sogleich wieder beginnt. — *Palladium* zerstäubt unter übrigens gleichen Umständen schon bei dunkler Rothgluth. — Vielleicht stehen mit diesen Erscheinungen die Beobachtungen von Hannay¹⁾ über das Aufschäumen des *Glases* unter Einwirkung von Sauerstoff und Kohlensäure im Zusammenhange, und ferner wäre es möglich, daß der schwarze, aus *Glühlampen* nach längerem Gebrauche sich bildende Absatz auf ähnliche Weise entsteht, da die *Kohle* bis zum 1600fachen ihres Volumens an Gasen absorbiren kann. Diese würden sodann auf den mit der Kohle verbundenen Platindraht wirken und den Absatz aus diesem erzeugen.

H. Kayser²⁾ führte gleichfalls einige Versuche an, welche das Vermögen der *Luft* erweisen, die *Zerstäubung glühenden Platins* zu erwirken. Bei Untersuchungen über den Spannungscoefficienten der Luft zeigte sich nämlich die scheinbare Thatsache, daß über glühendes Platin gegangene, völlig ausgetrocknete Luft einen großen Spannungscoefficienten erhalte, indess diese Eigenschaft durch längeres Stehen wieder verliere. Die Erklärung hierfür war aber die, wonach vom Platin Theilchen abgeschleudert werden, und zwar so kleine, daß sie sich längere Zeit schwebend erhalten können. Diese überziehen sich dann durch Adsorption mit verdichteten Gasschichten, welche bei der Erhitzung zum Theil losgelassen werden. — Für die Einrichtung resp. Benutzung von *Luftthermometern* ergibt sich daher die bemerkenswerthe Vorschrift, daß die Luft nach dem Ueberstreichen über Platin, dem Durchgehen durch Kalilauge und danach Schwefelsäure noch einen Pfropf von entfetteter Wolle

¹⁾ JB. f. 1881. 71 f. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 34, 607.

(von 15 cm Länge) zu passiren hat, letzterer so dicht gepreist, daß ein Ueberdruck von 20 cm Quecksilber nöthig ist, um das Gas durchzutreiben. Erst dann zeigt die Luft den normalen Spannungscoefficienten 3670.

A. Winkelmann ¹⁾ hat die von Stefan ²⁾ für die Verdampfungs menge einer Flüssigkeit gefundene Formel $\log \text{ nat. } P/(P - p)$ ³⁾, in welcher P den Luftdruck und p den Maximaldruck des Dampfes vorstellt, nach einer anderen Seite hin geprüft. Stefan erwärmte die gleiche Flüssigkeit auf verschiedene Temperaturen, in welchem Falle P constant war, $p' = 0$ (weil andere Flüssigkeiten als Wasser benutzt wurden) und p verschiedene Werthe besaß, je nach der Temperatur der Erhitzung. Ersterer ließ nunmehr P variiren, um eine Vergleichung der von Dalton aufgestellten Gesetzmäßigkeit (nach welcher die Verdampfungs menge einer Flüssigkeit dem Maximaldruck p ihres Dampfes direct, dem Luftdruck P umgekehrt proportional ist) mit derjenigen von Stefan vornehmen zu können. Die Operation der Verdampfung (lediglich von Wasser) geschah in einer der früheren ²⁾ ähnlichen Art, mit dem Unterschiede, daß verschiedenen Drucke eingeführt werden konnten. Zu dem Ende wurde ein Glasrohr ab von 20 mm Durchmesser und 210 mm lichter Höhe, welches unten einen engeren Ansatz cd von 6 mm Durchmesser und 10 mm Höhe besaß, mit einem dünnen, unten geschlossenen Röhrchen ef versehen, dessen lichte Weite nahezu 1 mm betrug. Letzteres besaß eine Millimetereintheilung, deren Nullpunkt an dem oberen, abgeschliffenen Ende lag, und wurde es zum Theil mit Wasser gefüllt, während der Zwischenraum von ef und cd ebenso wie der untere Theil der weiteren Röhre ab mit concentrirter Schwefelsäure so weit versehen wurde, daß die Spitze von ef eben aus der Säure herausah. (Anwendung von Phosphorsäureanhydrid statt Schwefelsäure ergab, einem Versuche

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 445 bis 453. — ²⁾ JB. f. 1873, 19 ff. — ³⁾ Ist die Luft nicht frei von dem Dampf der zu verdampfenden Flüssigkeit (z. B. für Wasser), so gilt die Formel $\log \text{ nat. } (P - p')/(P - p)$, in welcher p' den Druck des Dampfes in der Luft angiebt.

folge, keinen Unterschied in der Verdampfung.) Nachdem das
 r *ab* durch einen Kautschukstopfen, welchen eine Röhre *gh*
 chsetzte, geschlossen war, wurde dasselbe in ein größeres
 sserbad so nahe an die vordere (Spiegelglas-) Wand des
 teren gesetzt, daß die Wasserkuppe in dem Röhrchen *ef* sich
 elst eines Mikroskopes beobachten liefs. Die Luft verdünnte
 odann durch eine Quecksilberpumpe, welche mit dem Rohr *gh*
 municirte. Endlich mußte noch zum Vergleich eine mit der
 beschriebenen gleich vorgerichtete Röhre, aber ohne Ver-
 ung mit der Luftpumpe, ins Wasserbad gesetzt werden, um
 Resultate für den gewöhnlichen Luftdruck zu erhalten. —
 einzelnen, im Original tabellarisch verzeichneten Versuchs-
 n können hier nicht wiedergegeben werden; vielmehr sollen
 die Zahlen Platz finden, welche das Verhältniß der Ver-
 pfungsmengen nach Beobachtung und Theorie festsetzen.
 Dalton sind also diese Mengen proportional dem Aus-
 k p/P , wenn p den Druck des Dampfes an der Oberfläche
 Flüssigkeit und P denjenigen der Luft bezeichnet. Ist für
 Versuche p die gleiche Gröfse, P aber wechselnd $= P_1$
 $. P_2$, so ist das Verhältniß der Verdampfungsmengen
 P_2/P_1 . Nach Stefan (oben) würde aber dasselbe dem Quo-
 ten $\log \text{nat} [P_1/(P_1 - p)] / \log \text{nat} [P_2/(P_2 - p)]$ genügen
 sen. Folgende Tabelle giebt die Verhältnißzahlen wieder:

Nr.	Mittlere Temp. t°	Druck des Dampfes p mm	Druck d. Luft		Verhältniß der Verdampfungsmengen nach			Stefan
			P ₂	P ₁	d. Beob- achtung	Stefan	Dalton	
			mm					
1,2	16,70	14,12	748,6	61,1	13,89	13,80	12,25	+
2,3	16,82	14,23	748,0	"	13,58	13,80	12,24	—
3,4	17,71	15,06	747,7	"	13,76	13,91	12,24	—
5,6	18,60	15,92	747,5	78,75	10,80	10,49	9,49	+
6,7	19,30	16,63	746,9	"	10,34	10,52	9,48	—
7,8	19,60	16,94	746,7	"	10,81	10,54	9,48	+
9,10	21,05	18,52	746,2	56,78	15,26	15,70	13,14	—
10,11	20,70	18,13	746,9	"	15,24	15,66	13,15	—
11,12	20,85	18,30	746,7	"	15,69	15,67	13,15	+

Hiermit wäre dargethan, daß die Stefan'sche Theorie die Beobachtungen gut wiedergiebt; die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung sind bald positiv, bald negativ und im Mittel 1,8 Proc. Die nach der Dalton'schen Formel berechneten Werthe sind sämmtlich kleiner als die beobachteten und zwar im Mittel um 12,1 Proc. — Endlich wurde noch zu ermitteln, wie weit die einzelnen Beobachtungsreihen einander übereinstimmende Resultate lieferten, der *Dampfcoefficient des Wasserdampfes in Luft*¹⁾ berechnet. Es ergab dabei K_0 zwischen 0,201 und 0,215 (im Mittel = 0,21) zwar unabhängig vom Luftdruck; vielmehr war die Ursache der Schwankungen theilweise in der Bestimmung der nur als Werth genommenen Temperatur begründet. Es werden durch dieselben die obigen Verhältniszahlen nicht berührt.

C. Antoine²⁾ gab folgende Formel für die Berechnung der Dampfspannungen: $\log p = A \left(D - \frac{1000}{\theta} \right)$, in welcher p die Dampfspannung, D die Temperatur t , vermehrt um eine Constante, A und θ Constanten sind.

¹⁾ Vgl. Winkelmann, JB. f. 1884, 138 f. — ²⁾ Compt. rend. 107

spezifische Constanten bezeichnen. Im Nachstehenden sind die Daten einiger Verbindungen und zwar für A , D und Θ gegeben:

	A	D	$\Theta = t +$
Benzol	1,1650	5,8524	216
Chloroform	1,1220	6,1497	219
Alkohol	1,4533	5,4159	213
Chlorkohlenstoff	1,1663	5,8396	220
Schwefelkohlenstoff	1,2020	5,8181	246
Quecksilber	4,2520	2,0323	380
Aethyläther	1,1850	6,0411	242
Aceton	1,1440	6,1384	220
Kohlensäure	0,8118	9,2615	263
Chloräthyl	1,0719	6,5832	244
Ammoniak	1,4565	5,4159	213
Chlorbor	0,9290	7,1268	230
Terpen	2,1685	3,5670	286
Stickoxydul	9,4574	1,46927	1000
Schwefelwasserstoff	0,72176	9,6282	238
Methylalkohol	0,4175	5,4826	223
Cyanchlorid	1,0401	6,8790	230
Schweifige Säure	0,98215	7,3593	236
Schwefel	2,6150	2,7346	164
Chlorphosphor (PCl_3 ?)	1,2112	5,6885	228
Jodäthyl	1,0895	6,1099	216
Kohlenstoffbromid	1,8220	4,0977	265
Bromäthyl	1,1350	6,1682	237
Chlorzink-Ammoniak	4,9445	2,4391	449
Jodsilber	0,2373	14,4478	80

De Forcrand und Villard haben eine Reihe von Arbeiten über *Hydrate* von *Gasen* veröffentlicht, welche Sie vom allgemeinen Gesichtspunkte aus untersuchten. Sie bestimmten zunächst von Neuem ¹⁾ die Spannung des krystallisirten *Schwefelwasserstoffhydrates* ²⁾ nach der früher angegebenen Methode mittelst eines von ihnen im Original genauer beschriebenen Apparates ³⁾, welcher aus Glas geblasen war, eine fast kugelförmige Gestalt besaß, 30 bis 0 ccm Inhalt faßte und an seinem unteren Ende mit zwei vertical aufwärts gehenden Röhren versehen war, von denen die eine leer und mit Hahn verschließbar, die andere mit Quecksilber gefüllt

¹⁾ JB. f. 1882, 226. — ²⁾ Compt. rend. 106, 849; über die Formel vgl. weiter unten. — ³⁾ Daselbst, S. 1357.

war. Man wirft anfänglich bei geschlossenem Hahn etwa 1 bis 2 g ein, sodann, nach dem Öffnen der darüber befindlichen, ausgezogenen Spitze, füllt man völlig mit dem Hydrat an und misst nun den Quecksilberdruck mittelst des Kathetometers. Der Apparat wird dann zunächst mit Eis und später mit Wasser von der gewünschten Temperatur umgeben. Die erhaltenen Tensionen berechnet auf 760 mm Atmosphärendruck, sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Temperatur:	0°	0,1	0,6	0,8	0,85	1	1,2	1,75	2,1	2,8	3,4	3,8	3,9	4,5
Spannungen in mm Queck- silberdrucken*):	-29	-17	+20	45	48	60	70	117	147	222	288	323	357	403

*) Die wahren Spannungen erhält man hieraus durch ein Plus von 760

Hiernach ist die geringe Spannung des Hydrates bei 0° auffallend erst bei 0,35°, wie aus einer entsprechenden Berechnung hervorgeht, erreicht die *Dissociationstension* desselben den Druck einer Atmosphäre. — Sodann untersuchten Sie ¹⁾ in gleicher Weise das Hydrat des *Methylchlorids* ²⁾, bei welcher Untersuchung Sie sich jedoch zweier Apparate bedienten, von denen der eine (für schwache Drucke) der oben beschriebene, der andere der unten angegebene war. Folgende Tabelle gibt die für schwache Drucke erhaltenen Resultate wieder:

Temperatur:	0°	0,5	0,9	2,4	4,8	6,5	8,0	10,5	12
Spannungen in mm Queck- silberdrucken:	-449	-126	-411	-344	-203	-73	+65	336	65

Der für starke Drucke dienende Apparat besaß statt eines in die freie Luft hinausragenden Manometers ein solches, das mit comprimierter Luft in Verbindung stand. Er war ebenfalls aus Glas geblasen, jedoch von stärkerem Material und wurde in ihm zunächst das Chlormethylhydrat unter etwas Druck bei 0° selbst bereitet. Die damit erhaltenen Daten sind die folgenden:

¹⁾ Compt. rend. 106, 1357. — ²⁾ Berthelot, JB. f. 1857, 429 f.; Baeyer daselbst.

Zusammensetzung d. Hydrate v. Schwefelwasserstoff u. Methylchlorid. 181

Temperatur:	14,35°	14,5	14,9	15,5	16,2	17,5	19,5	20,1	20,4	21,0	22,0
Spannungen in mm Queck- silberdrucken:	1065	1083	1208	1368	1513	1920	2382	2750	2927	2996	3134

Hierbei wurde beobachtet, daß bis 20,6° der Apparat nur Wasser und Krystalle enthielt, daß aber oberhalb dieser Temperatur außerdem noch flüssiges Chlormethyl sichtbar wurde. Oberhalb 20,9° verschwanden die Krystalle und es hinterblieb flüssiges Methylchlorid neben Wasser in zwei sich nicht mischenden Schichten. Man erhält danach die für 21 und 22° geltenden Zahlen der Dampfspannungen, welche den früher von Regnault gefundenen genau entsprechen. — In einer späteren Abhandlung theilten Dieselben ¹⁾ Versuche über die Zusammensetzung der *Hydrate von Schwefelwasserstoff und Methylchlorid* mit. Sie verwendeten für eine derartige Untersuchung einen besonderen Apparat, bestehend zunächst aus einem Glasballon mit dicken Wänden, von 150 ccm Inhalt, der als Gasreservoir dient. Von diesem steigt (fast vom Boden auf) eine im Halse desselben eingekittete, verticale Röhre auf. Am Halse ist ferner ein umgebogenes Rohr angebracht, welches eine 15 bis 16 ccm fassende Glasflasche trägt, die in eine ausgezogene Spitze endigt. In diese Flasche werden 40 bis 50 g Quecksilber und eine kleine Menge Wasser (0,2 bis 0,6 g) gebracht. Auf den Boden des Ballons kommt eine kleine Menge Quecksilber und läßt man das Gas durch die verticale Röhre eintreten. Wenn dasselbe den Apparat gefüllt hat, wird das ausgezogene Rohr der Flasche zugeschmolzen, noch ein wenig Gas hinzugebracht und nunmehr das Ganze in eine Umgebung von 0° gestellt. Man mißt nun zunächst den Druck, unter welchem das Gas steht, und der einige Centimeter beträgt, kühlt sodann, da zunächst sich keine Krystalle bilden, eine Stelle des Gefäßes unterhalb 0° ab, fügt, wenn nunmehr Krystalle sich auszuscheiden beginnen, durch das verticale Rohr vorher gewogenes Quecksilber hinzu und schwenkt das Ganze um, damit die Krystallkruste zerbricht, und im Inneren wieder ein Druck von einigen Centimetern

¹⁾ Compt. rend. 106, 1402. — ²⁾ JB. f. 1882, 226.

herrscht. Danach erfolgt eine anfangs rapide, später sich verlangsamende Absorption; sobald nun das Quecksilber trotz des Umschüttelns im verticalen Rohr auf gleicher Höhe bleibt, also keine Absorption mehr stattfindet, wird der anfängliche Druck genau wieder hergestellt und das nicht verbrauchte Quecksilber zurückgewogen. Aus dem während der Operation eingegossenen Quecksilber läßt sich nunmehr das absorbierte Gasvolum berechnen; man kann dann noch den Ballon in eine wärmere Umgebung, etwa von 15°, transportiren; es zergehen dadurch die Krystalle, wobei das Quecksilber aus dem verticalen Rohr ausgetrieben wird. Endlich nimmt man noch die Flasche von dem Ballon ab, wägt sie bis auf 1/2 mg. trocknet und wägt von Neuem, wodurch das Gewicht des Wassers festgestellt wird. Auf die Weise fand sich für das krystallisirte *Schwefelwasserstoffhydrat*, gegenüber der früheren Bestimmung, die Formel $\text{H}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, für das *Methylchloridhydrat* $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. — Dieselben¹⁾ haben sich ferner die Frage vorgelegt, ob die Bildung von *Gashydraten* wirklich im Sinne der Wroblewski'schen²⁾ Gesetzmäßigkeit verlaufe, nämlich daß das Wasser sich durch Druck nur dann in ein Hydrat verwandeln könne, wenn es diejenige Menge Gas in Auflösung enthalte, welche der Zusammensetzung des Hydrates entspreche. Vielmehr könnte es andererseits auch möglich sein, daß erst im Augenblicke der Krystallisation die sich abscheidenden Eiskrystalle ein solches Volum Gas absorbiren, als zur Bildung des Hydrats erforderlich, während kurz vorher die Lösung (des Gases in Wasser) viel weniger Gas enthält. Sie erinnerten diesbezüglich an die Hydrate des Chlors und der schwefligen Säure, welche Gase sich in Wasser unter gewöhnlichem Druck und derjenigen Temperatur, bei welcher die Hydrate entstehen, sehr viel weniger lösen, als der Zusammensetzung der letzteren entspricht. Um ihre Ansicht experimentell zu prüfen, bedienten Sie sich des oben beschriebenen Apparates. Unter der Voraussetzung nämlich, daß dessen Reservoir Krystalle des Schwefelwasserstoffhydrates, Schwefelwasserstoff und Wasser

¹⁾ Compt. rend. 106, 939. — ²⁾ In der JB. f. 1882, 75 f. ausgezogener Abhandlung.

im geringen Ueberschuß enthalte, so würde, falls die Temperatur genau 1° betrüge, man eine Niveaudifferenz von $+60$ mm (vgl. oben) gegenüber dem Atmosphärendruck (760 mm) wahrnehmen. Gießt man nunmehr rasch Quecksilber hinzu (in die verticale Röhre), so erhält man einen anderen Ueberdruck, z. B. von 160 mm, indess nur während einiger Minuten resp. Secunden, weil alsbald, namentlich beim Umschütteln, die Bildung einer neuen Menge Hydrat beginnt und dadurch der Ueberdruck wieder auf 60 mm sich einstellt. Unter Weglassung der unmöglichen Voraussetzung, daß eine Vermehrung des Druckes um 100 mm bei constanter Temperatur die Löslichkeit des Gases in Wasser erheblich vermehrt habe, muß nach Ihre Hypothese als richtig gelten. Es ist einleuchtend, daß, wenn der Schwefelwasserstoff bei 1° und 760 mm sich zu 1 Vol. in Wasser löst, die Löslichkeit der Zusammensetzung des Hydrates nach aber 102 Vol. zu 1 sein müßte, daß nur im Augenblicke des Bildungsprocesses die Krystalle dieses erhöhte Quantum Gas absorbiren. — Versuche mit *Methylchlorid* führten zu analogen Resultaten; auch von diesem Gase wird erst im Augenblicke der Krystallbildung ein erheblich höheres Quantum als unter gewöhnlichen Umständen durch Wasser absorbirt. — Gegen obige Schlussfolgerung wendete jedoch H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁾ ein, daß immerhin die Annahme zulässig sei, es könne ein Gas als Hydrat in Lösung, wenn auch nicht (nach Wroblewski, s. oben) in gesättigter Lösung existiren, so daß es erst nach erneuter Sättigung mit Gas zur Ausscheidung käme. Umgekehrt können aber auch andere Hydrate: von *Chlor-* und *Bromwasserstoff*, $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei Ueberschuß von Gas in Lösung vorhanden sein²⁾. Im Allgemeinen kann jedes *Gashydrat* in Lösung von größerer oder geringerer Concentration, als letzteres besitzt, vorkommen.

Villard³⁾ stellte mehrere neue *Hydrate* von *Gasen* dar. Dazu wurde allgemein die Methode verfolgt, daß die Substanzen mit etwas Wasser in den Cailletet'schen Apparat⁴⁾ kamen, wobei in diesem an Stelle des Glaszylinders eine umgekehrte Glocke sich befand, welche eine genügende Menge Wasser oder Eis aufzuneh-

¹⁾ Compt. rend. 106. 1292. — ²⁾ Vgl. Roozeboom, JB. f. 1884, 314 ff; 1885, 39, 215 f. — ³⁾ Compt. rend. 106. 1602. — ⁴⁾ JB. f. 1882, 56.

men im Stande war. Man kann dann entweder derart verfahren, daß man das Gas etwas oberhalb 0° wiederholt comprimirt, oder daß man etwas unterhalb 0° eine einmalige Compression bewirkt; im letzteren Falle bei Gegenwart von etwas Eis. *Methanhydrat* bildet sich unter einem Druck von 120 atm. (im Wiederholungsfalle 30 atm.) bei 2 bis 3°, resp. von 30 atm. unterhalb 0°. Die *Dissociationstension* des Körpers ist bei 0° ca. 27 atm., bei 19° schon 200 atm. Oberhalb 21° (21,5°) zersetzt er sich, selbst unter 300 atm. Druck. *Aethanhydrat* besitzt bei 0° eine *Dissociationstension* von 6 atm., bei 12° von ca. 28 atm.; oberhalb letzterer Temperatur zersetzt es sich. *Aethylenhydrat*, mit der resp. *Dissociationsspannung* von 7 atm. bei 0°, resp. 58 atm. bei 17°, kann oberhalb der kritischen Temperatur des Gases existiren; es zersetzt sich jedoch bei 18,5°. *Acetylenhydrat* zeigt die Tension von 7 atm. bei 0°, resp. 34 atm. bei 14°; letztere Temperatur ist auch seine Zersetzungstemperatur unter jedem Druck. Endlich erwähnte Er das *Stickoxydulhydrat*, welches bei 0° unter einem Druck von 10 atm. bereitet werden kann. Seine Spannkraft erreicht 43 atm. allein oberhalb 12° wird es selbst unter starkem Druck zersetzt. — Für Methan und Aethylen ist aus Obigem zu merken, daß diese Gase ein Hydrat selbst oberhalb der kritischen Temperatur ihrer Verflüssigung zu bilden vermögen. — Auch andere Gase: *Stickstoff*, *Sauerstoff*, *Kohlenoxyd* und *Stickstoffdioxyd* wurden auf die Fähigkeit, ein Hydrat zu bilden, untersucht; allein mit negativem Resultat; dasselbe gilt von den leicht comprimirbaren Gasen: *Cyan*, *Ammoniak*, *Propylen*, *Butylen* und *Allylen*.

Derselbe ¹⁾ hat die *Hydrate* des *Methans* und *Aethylens* noch etwas eingehender untersucht. Er brachte das Methan unter der Compressionspumpe zunächst mit verschiedenen Mengen Wasser zusammen, wodurch Er aber stets den gleichen Körper erhielt; es scheint also das Hydrat nur in einer Modification zu existiren. Bei 0° entsteht es durch wiederholte Comprimirung mit 75 atm. Druck. Die *Dissociationstension* wurde diesmal genau gemessen, wobei sich ergab:

¹⁾ Compt. rend. 107, 395.

Temperatur:	0°	1,1	5,5	8,5	9,9	10,8	14,3	16,1	17,3	19,3	20,3
Druck in atm.:	26,5	30	47	63	75	83	120,5	152	178,5	232	265

Aethylenhydrat zeigte folgende Dissociationsspannungen:

Temperatur:	0°	3	5,5	8	11	13,4	14,8	16,6	17,2
Druck in atm.:	6,5	8,5	11	14	21	28,5	34,5	45	59

Seine kritische Temperatur liegt bei $18,7^{\circ}$ (siehe oben), also erheblich höher als diejenige des Aethylens, welche letztere von Dewar¹⁾ zu $10,1^{\circ}$, von Ihm (Villard) zu 10° bestimmt wurde, während Er den kritischen Druck des Gases genau wie Dewar²⁾ zu 51 atm. feststellte. In Gegenwart von Wasser ist der kritische Punkt desselben genau der gleiche, wie im trockenen Zustande; das Hydrat des Aethylens existirt also auch oberhalb des kritischen Punktes des feuchten Gases.

G. Tammann³⁾ berichtete ausführlicher über die *Dampfensionen von Lösungen*. Die früheren Bestimmungen⁴⁾ hatten Denselben eine Abhängigkeit der relativen Dampfspannungserniedrigungen (μ) von der Temperatur und Concentration ergeben. In der vorliegenden Abhandlung wird speciell die Abhängigkeit der μ -Werthe von der Concentration für die Lösungen von 185 verschiedenen Stoffen in Wasser festgestellt. Um die procentischen Fehler der μ -Werthe möglichst zu verkleinern, wurden alle Messungen bei 100° ausgeführt. Durch Eintauchen der Manometer in den Dampf von siedendem Wasser gelang es, den von Temperaturschwankungen herrührenden Fehler zwischen die Grenzen $\pm 0,6$ mm einzuschränken. Allen durch Druckveränderungen in den Manometern hervorgerufenen Concentrationsstörungen wurde genügend Zeit zum Ausgleich geboten. Drei Typen von Curven stellen die Abhängigkeit der Spannkraftserniedrigungen von der Concentration (Abscisse) dar. 1. Curven, die sich zuerst von der Abscisse ab-, dann ihr zuwenden. (Dieser Typus ist bei Weitem am häufigsten vertreten.) 2. Curven, die in ihrem ganzen Verlauf nach der Abscisse zu krümmen. 3. Curven, die sich erst der Ab-

¹⁾ JB. f. 1885, 60. — ²⁾ Dasselbat. — ³⁾ Mémoires de l'Académie impériale de St. Petersbourg [7] 35, Nr. 9 (1887). Referat des Verfassers: vgl. JB. f. 1887, 118. — ⁴⁾ JB. f. 1885, 93 ff.

scisse zu-, dann abwenden. Gestützt auf diese Befunde wendet sich der Verfasser gegen die von Wüllner und Rüdorff gestellte, von de Coppet weiter ausgeführte Hypothese, betreffend die Hydrate in den Lösungen. — Nach der früheren Mittheilung desselben (l. c.) sind innerhalb gewisser Gruppen die relativen Erniedrigungen umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des Gelösten. Diese Regel wird jetzt als grobe Annäherung erkannt. Bezeichnet B_n ein mehrwerthiges Metall und S_n ein mehrwerthiges Säureradical, so schwanken die Werthe μM für verschiedene Salze in Normallösungen um folgende Zahlen:

$B_1 + S_1$	30	$B_2 + 2 S_1$	50	$B_3 + 3 S_1$	90
$2 B_1 + S_2$	35	$B_2 + S_2$	15	$2 B_3 + 3 S_3$	35
$3 B_1 + S_3$	45				

Die μ -Werthe lassen sich auch für $\frac{1}{2}$ Normallösungen nicht additiv aus zwei Constanten der beiden Salzradicale zusammengesetzt auffassen. Schon früher hatte Tammann aus den Dampfspannungserniedrigungen auf das Molekulargewicht der gelösten Stoffe geschlossen. Es folgen hier diejenigen Stoffe, für welche anomale Erniedrigungen beobachtet wurden: Die Haloidsalze Cadmiums, Quecksilbercyanid, Bleiacetat, Zinkchlorid, milchsäure Calcium und Brechweinstein. Ferner Phosphor-, Arsen- und Borsäure, deren Erniedrigungen etwa halb so gross sind, als die der Schwefelsäure. Für alle untersuchten Kohlenstoffverbindungen, insofern dieselben nicht Salze sind, auch für Säuren, wie Weinsäure, Citronensäure u. s. w., ergab sich μ zu $0,15 \cdot 10^{-3}$. Die von Fleitmann und Henneberg gegebenen Formeln für hexa- und trimetaphosphorsaures Natrium werden durch die μ -Werthe bestätigt. Traubensäure ist in der Lösung in ihre Componenten zerfallen, denn ihre Dampfspannungserniedrigungen sind mit denen der Weinsäure bis zu fünffachen Normallösungen gleich. Die besonderen Verhältnisse bei den Erniedrigungen der Beryll- und Thonsalze liessen ihn von der früher versuchten Entscheidung über das Atomgewicht des Berylliums Abstand nehmen. Die Erniedrigungen des sauren Magnesium- und Uransulfats, sowie die Ammoniumalauns weisen auf eine vollständige Zersetzung dieser Salze in verdünnten Lösungen hin. — Ordnet man für Lösungen

gleicher Molekularconcentration die gelösten Salze nach der Gröfse ihrer Erniedrigungen, so läfst sich für mehrere Salzgruppen die Zusammensetzung zwischen der Gröfse der Erniedrigungen und der chemischen Constitution der Salze in einfacher Weise ausdrücken. Für die Haloïdsalze der Alkalien gilt folgendes Schema:

Li J	Na J	K J	NH ₄ J
Li Br	Na Br	K Br	NH ₄ Br
	Na CNS	K CNS	NH ₄ CNS
Li Cl	Na Cl	K Cl	NH ₄ Cl
	Na F	K F	

Bei gleichen Molekularconcentrationen nehmen die Dampfspannungserniedrigungen in den Horizontalreihen von links nach rechts und in den Verticalreihen von oben nach unten ab. Ein ähnliches Schema gilt für die Gröfsenverhältnisse bei den Erniedrigungen der Salze alkalischer Erden. In beiden Fällen stellt sich ein vollständiger Parallelismus mit der Reihenfolge der Lösungs- und Bildungswärmen der Salze heraus. Betreffs anderer Regeln über die Gröfsenverhältnisse der Erniedrigungen muß auf das Original verwiesen werden. — Auf Grund der vorliegenden Messungen discutirt Tammann den Zusammenhang zwischen den *Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigungen*. Speciell für verdünnte Lösungen wird die von Guldberg¹⁾ gegebene Formel durch einen Vergleich der von Rüdorff und de Coppet²⁾ bestimmten Gefrierpunktserniedrigungen mit den Dampfspannungserniedrigungen von Tammann genügend bestätigt. Beim Vergleich der Gefrierpunkte Raoult's³⁾ mit den Dampfspannungen ergeben sich in mehreren Fällen grofse Differenzen. Die von Kirchhoff gegebenen Beziehungen zwischen der Aenderung der μ -Werthe mit der Temperatur und den Verdünnungs- resp. Lösungswärmen werden in vollem Umfange durch die Beobachtungen bestätigt. Schliesslich sucht Tammann, unbekannt mit den Arbeiten von van t'Hoff⁴⁾, die Beziehungen zwischen dem *osmotischen Coëffici-*

¹⁾ JB. f. 1870, 45 f. — ²⁾ JB. f. 1871, 26 ff. u. 32 ff. — ³⁾ JB. f. 1884, 1 f., f. 1885, 97 f. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 189.

cienten (der Menge des in der Zeiteinheit durch die Flächeinheit der Membran strömenden Lösungsmittels) zu den Dampfspannungen des Lösungsmittels und der Lösung festzustellen. Für den Fall, daß der gelöste Stoff die Membran nicht zu durchdringen vermag, findet Er eine directe Proportionalität zwischen den Dampfspannungserniedrigungen und den osmotischen Coefficienten. Diese Regel findet Er ferner durch einen Vergleich von de Vries¹⁾ bestimmten isotonischen Concentrationen mit Dampfspannungserniedrigungen bestätigt.

In Fortsetzung Seiner²⁾ Untersuchungen über die Dampfspannungen von Lösungen hat G. Tammann³⁾ ferner über eine dynamische Methode zur Bestimmung der Dampfspannungen berichtet. Er bediente sich dabei folgender Formeln:

$$f = \frac{H}{1 + \frac{V_0(1 + kt')\omega\delta(H - f')}{H(1 + \alpha t)760}}$$

$$\text{resp. } H = V_0(1 + kt') \cdot \frac{H - f'}{H - f} \cdot \frac{\omega\delta}{1 + \alpha t} \cdot \frac{f}{760},$$

in welcher t die mittlere Temperatur des mit Wasserdampf gesättigten Luftvolumens, f die Spannung des Wasserdampfs bei der Temperatur t , t' die Temperatur des Aspirators (am Schloß des Versuchs), f' die Spannung des Wasserdampfs bei der Temperatur t' , H den auf 0° reducirten, am Schlusse des Versuchs herrschenden Barometerstand, α den Ausdehnungscoefficienten der Luft, k den Ausdehnungscoefficienten der Substanz des Aspirators, V_0 das Volumen des Aspirators bei 0°, $\omega\delta$ das absolute Gewicht eines Liters Luft bei 0°, δ die theoretische Dichte des Wasserdampfs ($\omega\delta = 0,8042$ g) und H endlich das Gewicht, unter jenen Umständen in der Luft enthaltenen Wasserdampf bedeutet. Zunächst fand sich nun, daß gegenüber den Regnault⁴⁾ gewogenen Mengen die nach obiger Formel berechneten abweichende Daten ergaben, so daß der durchschnittliche Fehler an einer (Regnault'schen) Bestimmung

¹⁾ JB. f. 1884, 115 f. — ²⁾ Vorstehende Abhandlung und JB. f. 1887.
— ³⁾ Ann. Phys. [2] 33. 322. — ⁴⁾ Ann. chim. phys. [3] 15, 158 (1815).

zu $\pm 0,0036$ herausstellte. In Folge dessen wurde die obige Methode auf ihre weitere Anwendbarkeit geprüft und zu dem Ende das Gefäß, welches die zu untersuchende Substanz enthielt, mit einem (im Original durch Zeichnung erläuterten) *Trockenapparat* verbunden, sowie durch das Ganze mittelst eines Aspirators von constanter Ausflussgeschwindigkeit trockene Luft geleitet; das Volumen der Aspiratoren (aus Glas) betrug bei 20° 12,4866 (I) resp. 8,6575 (II) Liter. Zur Erhaltung einer constanten Temperatur wurde während des Versuchs sowohl das Gefäß mit Substanz als auch die (mit Schwefelsäure beschickte) Trockenröhre in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperaturschwankungen ein *Thermoregulator* anzeigte, welcher letztere gleichfalls im Original durch Zeichnung erläutert ist. Die mit Hülfe dieses Apparates zunächst angestellten Versuche für *Wasserdampf* sind in folgender Tabelle enthalten:

Aspirator	H	t'	H	Versuchs- dauer	f	f redu- cirt auf 760 mm	Abweichung vom Mittel 40,52
I	0,5104	20,5 ⁰	756,3	4 St.	40,27	40,59	+ 0,07
II	0,3547	20,5	756,3	3 "	40,37	40,69	+ 0,17
I	0,5110	21,5	760,6	3 "	40,50	40,45	- 0,07
I	0,5092	22,0	760,6	3 "	40,46	40,41	- 0,11
II	0,3620	22,0	760,6	3 "	40,35	40,30	- 0,22
II	0,3517	22,6	757,4	4 "	40,45	40,68	+ 0,16
II	0,3526	22,6	757,7	3,5 "	40,54	40,74	+ 0,22
II	0,3460	17,0	742,6	4 "	38,77	40,24	- 0,28
II	0,3550	16,5	749,0	5 "	39,66	40,61	+ 0,09

Hiernach hätte die Dauer der Durchleitung an Luft keinen Einfluß auf die Größe der Dampfspannungen; wonach also selbst unter weniger günstigen Umständen dennoch eine Sättigung der Luft mit Wasserdampf erzielt würde. — Die in gleicher Art für *Lösungen* bestimmten Dampfspannungen ergaben zu niedrige Resultate, und zwar deshalb, weil die oberen Schichten und die den Wänden des Ballons adhären den Tröpfchen sich durch

Verdampfung des Wassers concentriren. Für gesättigte Lösungen jedoch, deren Uebersättigung verhindert wird, liefs die Methode sich allerdings verwenden, und zwar derart, dafs mehrere Streifen Filtrirpapier in eine solche Lösung getaucht, nach der Benetzung ein wenig getrocknet und nun in ein U-förmiges Rohr, durch welches die trockene Luft strich, gebracht wurden. Auf die Weise fand sich für eine gesättigte Lösung von Natriumphosphat, Na_2HPO_4 , im Mittel aus drei Versuchen $f'/f = 0,960$, während $f' \pm 39$ und $f \pm 40$ betrug; sowie ferner für eine gesättigte Kochsalzlösung im Mittel aus fünf Versuchen $f'/f = 0,760$, $f' = \pm 31$ und $f = \pm 40$. — Sodann untersuchte Er einige Hydrate von Salzen; hierfür wurden U-förmige Röhren, welche eine Länge von 15 cm, sowie einen Durchmesser von 1,5 cm besaßen, zu je 50 g mit dem betreffenden, grob gepulverten Hydrat gefüllt und unter einander verbunden. Indefs konnte selbst nach längerer Zeit eine völlige Verwitterung nicht erzielt werden; vielmehr waren nur 2 bis 3 cm Salz sichtbar verwittert; es können in Folge dessen die erhaltenen Resultate als zuverlässig nicht gelten und brauchen somit auch die einzelnen Daten hier nicht verzeichnet zu werden. Ordnet man nun hiernach die Salzhydrate in eine Reihe, in welcher die Verdampfungsgeschwindigkeit von links nach rechts abnimmt, so erhält man die Reihenfolge:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O};$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O};$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O};$
$f'/f = 0,92$	$f'/f = 0,73$	$f'/f = 0,62$
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O};$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O};$	$\text{CuSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O};$
$f'/f = 0,61$	$f'/f = 0,27$	$f'/f = 0,37$
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O};$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}.$	
$f'/f = 0,12$	$f'/f = 0,11$	

Tammann kam somit zum Schluß, dafs die dynamische Methode keine brauchbaren Resultate ergäbe; dasselbe gelte von der durch Müller-Erbach ¹⁾ befolgten Methode, nach welcher Resultaten die verdampften Wassermengen den Dampfspannungen der Hydrate proportional sein sollten. Es zeigt sich indafs, dafs

¹⁾ JB. f. 1884, 229; f. 1885, 213; f. 1886, 145.

verglichen mit den Resultaten von Debray ¹⁾, G. Wiedemann ²⁾, Pareau ³⁾ und Frowein ⁴⁾ die von Müller-Erbach gegebenen Zahlen sich durch kleinere Größen auszeichnen, wie folgende Tabelle lehrt:

	t°	f'/f G. Wiede- mann	f'/f Frowein	f'/f Müller- Erbach
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	18 34,3	0,90 0,88	0,417 0,596	0,31
$ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	20 34,3	0,62 0,70	0,560 0,795	0,37
$CoSO_4 \cdot 7 H_2O$	16	0,90	—	0,57
$NiSO_4 \cdot 7 H_2O$	17	0,94	—	0,56
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	17	0,62	—	0,30
		Pareau		
$BaCl_2 \cdot 2 H_2O$	18 34,3	0,14 0,18	0,161 0,271	0,03
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	20 34,3	0,30 0,38	0,284 0,368	0,04
		Debray		
$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$. . .	17	0,72	0,719	0,68

Uebrigens sind schon nach den Versuchen von Pape ⁵⁾ die Verdampfungsgeschwindigkeiten auf verschiedenen Flächen der nicht regulären Krystalle verschieden; woraus allgemein erhellen würde, daß die Dampfspannung auf der Oberfläche eines Krystalles nicht gleich der Maximaldampfspannung desselben ist; mithin allgemeine physikalisch-chemische Schlüsse aus den Geschwindigkeiten der Verdampfung des Wassers von Salzhydraten nicht gezogen werden können.

Gegen obige Ausführungen wendete sich in einem besonderen Aufsatze W. Müller-Erbach ⁶⁾. Er hielt darin an Seiner ⁷⁾

¹⁾ JB. f. 1874, 105. — ²⁾ Dasselbst, S. 104. — ³⁾ JB. f. 1877, 140. —

⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. 1, 12, 363 (1887). — ⁵⁾ JB. f. 1865, 5 ff. — ⁶⁾ Ann. Phys. [2] 34, 1047. — ⁷⁾ JB. f. 1884, 229; f. 1885, 213; f. 1886, 145.

Methode, als einer brauchbaren, fest. Er theilte noch einige an *schwefelsaurem Kupfer* angestellte Versuche mit, wonach der relative Dampfdruck der Atmosphäre über diesem Salz bei 44° mehr als 0,21 und bei 41° nicht über 0,25 beträgt.

Auch J. Walker¹⁾ hat über eine dynamische Methode zur Bestimmung der *Dampfspannungen* von *Salzlösungen*, und zwar bei niederen Temperaturen, berichtet. Der zur Untersuchung dienende *Apparat* bestand aus drei Liebig'schen Kugelapparaten, die mit einander, sowie danach mit einem U-förmigen Rohre verbunden waren, welches letztere durch concentrirte Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke enthielt. Die drei Kugelapparate enthielten der Reihe nach: 1. und 2. die zu untersuchende Lösung, 3. destillirtes Wasser, an welches die U-Röhre sich anschloß. Durch das Ganze wurde dann die Luft langsam durchgesogen mittelst einer im Original genau beschriebenen und durch Zeichnung erläuterten *Aspiratorpumpe*. Die relative Dampfdruckverminderung, welche das einzuführende Salz ausübt, läßt sich mittelst der Erwägung berechnen, daß sie gleich ist dem Gewichtsverlust des dritten Kugelapparats, dividirt durch die Gewichtszunahme der U-Röhre; denn die Menge Luft, welche durch die einzelnen Theile des Apparats hindurchgeht, ist stets die gleiche und die das Wasser enthaltenden Kugeln hatten stets die mit denjenigen der Lösung gleiche Temperatur. Die im ersten Kugelapparat befindliche Salzlösung sollte dazu dienen, die Luft schon vor ihrem Eintritt in den zweiten mit dem Wasserdampf der Lösung zu sättigen, damit in dem letzteren keine erheblichen Concentrationsänderungen mehr hervorgebracht werden konnten. Um ferner in den einzelnen Theilen des Apparats eine gleichmäßige Temperatur herzustellen, war derselbe während des Versuchs an Haken innerhalb eines zugedeckten Pappkastens aufgehängt, welcher letztere inmitten eines cylindrischen, an drei Füßen ruhenden und durch eine dicke Pappscheibe zugedeckten Gefäßes aus Eisenblech stand, und zwar auf einer durch drei grobe Korke unterstützten Zinkblechscheibe, so daß überall

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2. 602.

zwischen den beiden Gefäßen ein mit stagnirender Luft gefüllter Raum sich befand. Die Verbindung mit der Zimmerluft, resp. den Aspiratoren, war durch Gummischläuche erwirkt, welche durch die Pappe gingen; auch ein Thermometer ragte in den inneren Kasten hinein, und zwar mit der Kugel etwa bis zur Mitte. Jeder mit dieser Vorrichtung angestellte Versuch dauerte 15 bis 30 Stunden, in der Regel 22 Stunden; während desselben schwankte die Temperatur circa um 2 Grade. Damit die Verdichtung des Wasserdampfs (durch Druckschwankungen) an den Wänden minimal bleibt, also nicht Tropfenbildung veranlaßt, müssen die horizontalen, engen Röhren der Kugelapparate sorgfältig getrocknet werden. — Die procentische *Dampfspannungserniedrigung* $c = (m \cdot v) / (18 \cdot g)$, welche 1 Mol. Substanz in 100 Mol. Wasser hervorbringt, wurde mittelst des Molekulargewichts (m), dem Gewichtsverlust des Wassers in Grammen, dem Ausdruck $v = (w/s) \cdot 100$, sowie g gleich den Theilen an Salz auf 100 Theile Wasser gefunden, wozu auch nöthig war, die Gewichtszunahme (s) der Schwefelsäure festzustellen. Hiernach fanden sich folgende Resultate (Mittelwerthe):

Geachte Substanz . . .	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	NaNO ₃	KNO ₃
$c = \frac{m \cdot v}{18 \cdot g}$	2,18	2,02	1,99	1,97	1,16
Geachte Substanz . . .	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂	MgCl ₂	ZnCl ₂ ZnSO ₄
$c = \frac{m \cdot v}{18 \cdot g}$	3,30	3,28	3,00	3,79	3,45 1,26

Diese Daten stimmen im Allgemeinen mit der Theorie der Dissoziation in Lösung überein.

G. Errera¹⁾ veröffentlichte ausführliche Tabellen für die Spannung des Wasserdampfs wässeriger Lösungen von Kalihydrat, welche im Auszuge nicht wiedergegeben werden können. Es kamen dafür Lösungen von 1 Thl. KOH, 2 H₂O auf 100 Thle. Wasser, sowie von 10, 20, 30, 40 und 49 Thln. KOH, je auf 100 Thle. Wasser zur Untersuchung²⁾.

F. M. Raoult³⁾ brachte in Fortsetzung Seiner⁴⁾ bezüglichen

¹⁾ Gazz. chim. ital. 18. 225. — ²⁾ Vgl. Wüllner, JB. f. 1860, 17 f. —

³⁾ Compt. rend. 107. 442. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 112 ff.; siehe auch JB. f. 1886.

111 wo statt F. Raoult zu lesen ist F. M. Raoult.

Untersuchungen eine Arbeit über die *Dampfspannungen* der in *Alkohol* gemachten *Auflösungen*. Er hat nunmehr auch *Salze* auf die früher¹⁾ nur für nicht salzartige Substanzen gefundene Gesetzmäßigkeit (wonach 1 Mol. fester organischer Substanz beim Auflösen in 100 Mol. einer flüchtigen Flüssigkeit die Dampfspannung der letzteren um eine bestimmte, etwa 0,0105 betragende Constante erniedrigt) geprüft und dafür ein gleiches Verhalten constatirt. Die Methode war die früher angegebene und bezog Er ebenso die relative Spannungsverminderung $(f - f')/f$ auf die Anzahl (N) der Moleküle Substanz, gelöst in 100 Mol. Alkohol; so daß auch hier geschrieben werden konnte $(f - f')/(fN) = \text{Const.}$ Jedoch muß bemerkt werden, daß diese Gesetzmäßigkeit nur für verdünnte Lösungen gilt, daß dagegen für concentrirte alkoholische, als auch wässerige Lösungen C manchmal wächst sowie auch fällt. Folgende Tabelle enthält die Resultate für $N = 36$

Substanz	Zusammenstellung nach der Auflösung in Alkohol		Relat. molekul. Dampfspannungsverminderung $(f - f')/fN = C$
Ueberchlors. Natrium .	ClO_4Na	Mol.-Gew. = 122,5	0,0098
Essigsäures Kalium . .	CH_3COOK	" = 98	0,0100
Natriumäthylat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	" = 206	0,0105
Chlorlithium	$\text{LiCl} \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	" = 272,5	0,0104
Bromlithium	$\text{LiBr} \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	" = 317	0,0104
Kaliumsulfocyanat . . .	KCN S	" = 97	0,0105
Salpeters. Calcium . .	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	" = 164	0,0099
Chlorcalcium	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	" = 249	0,0099
Quecksilbereyanid . . .	$\text{Hg}(\text{CN})_2$	" = 262	0,0110
Thymol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	" = 150	0,0106
Pikrinsäure	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7(\text{NO}_2)_3$	" = 229	0,0103
Mononitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	" = 123	0,0097
Salicylsäure-Aethyläther	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	" = 166	0,0097
Benzoessäure-Aethyläther	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	" = 150	0,0094
Diphenylamin	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	" = 169	0,0100
Naphtalin	C_{10}H_8	" = 128	0,0091
			Mittel: 0,0104

¹⁾ JB. f. 1887, 112 ff.; siehe auch JB. f. 1886, 114; wo statt E. Raoult zu lesen ist F. M. Raoult.

M. Planck¹⁾ entwickelte in einer sehr lesenswerthen Abhandlung, die aber hier nicht ausführlich mitgetheilt werden kann, einige Gesetzmäßigkeiten über die *Dampfspannung* von verdünnten Lösungen flüchtiger Verbindungen. Er fand, daß die relative Dampfspannungserniedrigung, welche durch flüchtige Verbindungen in verdünnten Lösungen erzeugt wird, gleich sei der Differenz der Concentrationen des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit und im Dampf; so daß also, wenn c_1 resp. c'_1 die numerischen Concentrationen und p_0 resp. p die entsprechenden Drucke bezeichnen, man hat $c_1 = c'_1 = \frac{p_0 - p}{p_0}$. Wird $p = p_0$, so wird auch $c_1 = c'_1$, d. h. das Gemisch siedet constant. Diese theoreti-
 sch abgeleitete Folgerung wurde auf einige Untersuchungen von Konowalow²⁾, nämlich der Dampfspannungen wässeriger Lösungen von *Ameisensäure* sowie *Isobutylalkohol*, angewendet, und zwar, um aus der Spannkraft des Gemisches (Wasser und Substanz) die Zusammensetzung des Dampfes zu berechnen, falls die Dichte der Flüssigkeiten bekannt ist. Hierdurch bestätigte sich die Gesetzmäßigkeit. Ebenso wie aus der Dampfspannung läßt sich c'_1 (die Concentration der fraglichen, gelösten Substanz) auch aus der Siedetemperatur (ϑ) berechnen, und zwar aus der Gleichung $c_1 - c'_1 = (\vartheta - \vartheta_0) \cdot Q/\vartheta_0^2$, in welcher Q die Wärme (Verdampfungswärme) repräsentirt, die das System von außen aufnimmt, wenn bei der Temperatur ϑ_0 und dem Druck p 1 Mol. des Lösungsmittels verdampft. Demzufolge ist: die Differenz der Concentrationen des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit und im Dampf gleich der Siedepunktserhöhung, dividirt durch das Quadrat der Siedetemperatur und multiplicirt mit der Verdampfungswärme eines Moleküls des Lösungsmittels. Auch die Richtigkeit dieser Gleichung wurde an den Untersuchungen von Konowalow mit *Ameisensäure* resp. *Isobutylalkohol* in Wasser geprüft. — Endlich stellte Er noch folgende Differenzialgleichung für das Verhältniß der Concentrationen (zwischen Lösungsmittel und Substanz) auf, deren Richtigkeit indess bis jetzt nicht geprüft werden

¹⁾ Zetschr. phys. Chem. 2, 405 bis 414. — ²⁾ JB. f. 1881, 564.

konnte: $d \log \frac{c'_1}{c_1} = \frac{Q_1}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{V_1}{\vartheta} dp$; in welcher Q_1 diejenige Wärme repräsentirt, welche das System von außen aufnimmt wenn bei der Temperatur ϑ und dem Druck p 1 Mol. des gelösten Stoffes aus der Lösung in den Dampf übergeht, sowie V_1 die Volumenzunahme bei diesem Vorgang bezeichnet. — Obige Gesetzmäßigkeiten haben natürlich nur unter der Annahme Gültigkeit, daß die betreffenden Moleküle von Stoff und Lösungsmittel weder dissociirt, noch mit einander verbunden sind.

Die Arbeiten von F. M. Raoult¹⁾ über die *Dampfspannungen ätherischer Lösungen* (von *organischen Verbindungen*) sind im Zusammenhange und ausführlich in der unten²⁾ bezeichneten Quelle gebracht. In derselben haben die betreffenden Gleichungen hin und wieder eine von der früheren etwas abweichende Gestalt, da aber diese wesentlich nur die Form, nicht den eigentlichen Sinn trifft, so dürfte von einer Wiederholung derselben in dieser neuen Gestalt hier abgesehen werden. Allgemein dürfte nur noch hervorzuheben sein, daß die frühere Constante $D (= 0,0096)$ von ihm nunmehr $= 0,01$ gesetzt wird; wonach also die berührte Gesetzmäßigkeit folgendermaßen formulirt werden könnte: Löst man eine Molekel irgend eines nicht flüchtigen (organischen) Stoffes in Aether, so vermindert sich der Dampfdruck des letzteren um einen nahezu constanten Bruchtheil seines Werthes, welcher etwa 0,01 beträgt. Hiernach könnte also das *Molekulargewicht* einer betreffenden, in Aether löslichen Verbindung ermittelt werden.

Die Arbeit von J. Chappuis und Ch. Rivière³⁾ über die *Dampfspannung* des flüssigen *Cyans* ist auch in ein anderes Journal⁴⁾ übergegangen. Nachzutragen ist die nunmehr von ihnen für den Druck gleich einer Atmosphäre ermittelte *Siedetemperatur*, welche betrug: $-20,4^\circ$ bei 760,8 mm.

D. Konowalow⁵⁾ wendete sich in einer Abhandlung „über

¹⁾ JB. f. 1886, 114 f.; f. 1887, 122; an letzterer Stelle lies, wie im betreffenden Original, F. M. Raoult statt E. Raoult. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 353 bis 373. — ³⁾ JB. f. 1887, 123. — ⁴⁾ Ann. chim. phys. [6] 14, 286. — ⁵⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 1.

Die Theorie der *Flüssigkeiten*¹⁾ gegen Grimaldi, welcher²⁾ angegeben hatte, daß mit der von Jenem²⁾ aufgestellten Gleichung über die *Compressibilität* von Flüssigkeiten nicht alle Fälle darstellbar seien. Er führte aus, daß die Schlüsse von Grimaldi auf einem Rechenfehler beruhen, und zwar zeigte Er dies an den von Diesem berechneten Zahlen für *Aether*, *Pentan* und *Chloroform*. — Grimaldi³⁾ wies dem gegenüber darauf hin, daß Konow, indem Er annahme, die Dilatationsarbeit zwischen weiten Temperaturgrenzen folge dem gleichen Gesetze wie der Ausdehnungscoefficient, einen Irrthum begehe, indem dies wohl für Aether und Pentan, nicht aber für Chloroform zulässig erscheine. — Näher auf die in beiden Abhandlungen vermerkten Einzelheiten einzugehen, ist hier nicht der Ort.

J. J. Boguski⁴⁾ gab eine neue Methode, resp. einen *Apparat* für Messungen der *Compressibilität*, resp. *Ausdehnung* von *Flüssigkeiten* an. Der für die Ausdehnung dienende Apparat (*Dilatometer*), dessen Handhabung ebenso wie diejenige des für die Compressibilität dienenden ohne Zeichnung nicht gut verdeutlicht werden kann, besteht im Wesentlichen aus drei, durch calibrirte Capillarröhren mit einander verbundenen, unter einander befindlichen Glascylindern, von welchen letzteren auch der kleinere, obere, calibrirt ist. Der obere wie der untere Cylinder nebst den Capillaren sind mit Quecksilber gefüllt, der dritte, mittlere, nur so weit, als die anderweitige Füllung mit der Versuchsflüssigkeit erlaubt. Indem diese letztere auf eine bestimmte höhere, resp. niedrigere Temperatur der Umgebung gebracht wird, mißt man die Ausdehnung an der Menge des austretenden Quecksilbers. Da der Ausdehnungscoefficient α durch die Gleichung $\alpha = (V_t - V_0)/V_0 t$ bestimmt wird, so kann durch die Messung der betreffenden Quecksilbermenge die Bestimmung desselben zur Ausführung kommen. Natürlich muß beachtet werden, daß die Ausdehnung des Quecksilbers von derjenigen der betreffen-

¹⁾ JB. f. 1887, 124 f. — ²⁾ Dasselbst, S. 125 f. — ³⁾ Gazz. chim. ital. 7, 566; Zeitschr. phys. Chem. 2, 374. — ⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 432.

den Flüssigkeit verschieden ist, mithin sind die entsprechenden Mengen Flüssigkeit und Quecksilber dem Volum nach nicht identisch. Wird daher der Inhalt des Gefäßes, woraus beim Versuch das Quecksilber ausfließt, mit V bezeichnet, und die ausgeflossene Menge des letzteren mit V_1 , so ist $V - V_1$ die Ausdehnung der Flüssigkeit minus derjenigen des Quecksilbers. Kennt man also V , V_1 , sowie die Temperaturen der drei Glas-cylinder, so kann obige Gleichung realisiert werden. — Bei dem für die Messung der *Compressibilität* dienenden Apparate werden zwei Glasgefäße, von denen das eine cylindrisch, das andere (obere) birnenförmig gestaltet ist, von einem dritten mittelst eines langen Glasrohres erheblich überragt. Aus diesem kann man Quecksilber in das untere, cylindrische Gefäß auf die dort befindliche Flüssigkeit fließen lassen, wonach entsprechend der *Compressibilität* aus dem darauf sitzenden birnförmigen Behälter eine größere oder geringere Menge Quecksilber austritt, welches zu wiegen ist. Besitzt nun das oberste Gefäß, woraus das Quecksilber auf die Flüssigkeit trat, das Volum V und andererseits das oberhalb der Flüssigkeit aus der Birne austretende Quecksilber das Volum V_1 , so ist $V_1 - V$ gleich der *Compression* der Flüssigkeit minus derjenigen des Quecksilbers; woraus die *Compressibilität* der Flüssigkeit berechnet werden kann. — Die *Correction*, die also nach dieser Methode gegenüber der piezometrischen anzubringen ist, betrifft nicht die *Compressibilität* der Gefäßwände, sondern diejenige des Quecksilbers.

G. Quincke¹⁾ untersuchte die Formen, welche dünne feste *Lamellen* in Berührung mit *Flüssigkeiten* annehmen. Solche *Lamellen*, und zwar von einer Dicke, die noch weniger als 0,000045 mm betrug, bereitete Er, indem Er Eiweiß oder wässrige Lösungen von Leim oder auch alkoholische Lösungen von Harzen auf Quecksilber eintrocknen ließ, dessen Oberfläche mit einer Spur Fett bekleidet war. Er fand nun, daß Gröfse und Gestalt der so erzeugten *Lamellen* von der Oberflächenspannung der fettigen Quecksilberfläche abhängig war, also von der Dichte

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1888, 789.

der Fettschicht auf dem Quecksilber, der Temperatur und der Bestrahlung. Derartige Lamellen können noch die Gestalt einer Flüssigkeitsoberfläche modificiren und eine faltige Oberfläche zeigen; an der Oberfläche von Quecksilber, Wasser, Chloroform oder fetten Oelen bilden sie mit Luft oder mit anderen Flüssigkeiten cylindrische Gestalten oder Röhren, und zwar dann, wenn die Oberfläche möglichst klein werden wollte und durch das Fehlen der seitlichen Verschiebbarkeit verhindert war, Kugelform anzunehmen.

Derselbe¹⁾ studirte ferner die periodische Ausbreitung an Flüssigkeits-Oberflächen, sowie die dadurch hervorgerufenen Bewegungserscheinungen. Ist eine Flüssigkeit 3 mit einer anderen 1 in jedem Verhältnisse mischbar, so erfolgt die Ausbreitung derselben an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2, sobald die Oberflächenspannung $\alpha_{13} < \alpha_{12}$ ist. Diese letztere läßt sich, wie früher²⁾ von Ihm gezeigt wurde, aus der Gestalt oder Höhe solcher Blasen oder Tropfen, welche eine Flüssigkeit 2 in einer Flüssigkeit 1 bildet, bestimmen. Derartige Bewegungserscheinungen wurden nunmehr von Ihm an Sodalösung gegenüber Oel (Säulenbildung), an Alkohol gegenüber einer Luftblase in Wasser, an Sodalösung gegenüber einem Gemisch von Mandelöl und Chloroform, sowie an Sodalösung gegenüber filtrirtem Hühnerseife angestellt. Er führte sodann des Näheren aus, daß die Ausbreitung der auf letztere Art entstehenden *Eiweißseife* an der Berührungsstelle fester Oele die Ursache der *Protoplasmabewegung* bei Pflanzen und niederen Thieren sei; auf welche interessante Untersuchungen indeß hier nicht weiter eingegangen werden kann.

H. Schoentjes³⁾ construirte Figuren zur Demonstration der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.

W. F. Magie⁴⁾ lieferte eine eingehende Untersuchung über den Contactwinkel von Flüssigkeiten mit festen Körpern.

M. Couette⁵⁾ construirte einen Apparat zur Bestimmung

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1888, 791. — ²⁾ JB. f. 1870, 34 ff. — ³⁾ Belg. Acad. sci. [3] 15, 216, 712. — ⁴⁾ Phil. Mag. [5] 26, 162 bis 183. — ⁵⁾ Compt. rend. 107 388.

der Reibung von *Flüssigkeiten*, mit welchem die unten stehenden Zahlen für Wasser sowie auch Luft gewonnen wurden. Der Apparat besteht aus einem Kupfereylinder (*A*), welcher durch einen Gramme'schen Motor gleichförmig um seine vertical stehende Axe bewegt wird. Die Umdrehungen werden auf einem Enregistrator eingeschrieben. Innerhalb von *A* und hiermit conaxial ist ein zweiter Cylinder (*B*) aufgehängt. Die Oberfläche von *B* wird durch zwei Cylinder von fester Stellung verlängert. Die Flüssigkeit kommt sodann innerhalb der beiden Cylinder; sie wird von *A* fortgezogen, indem sie selbst dadurch *B* bewegt; *B* kann aber später in seine ursprüngliche Lage gebracht werden, indem man den Faden, an welchem er aufgehängt ist, um einen bestimmten Winkel dreht, welchen letzteren man zu messen hat. Bezeichnet ε den Reibungscoefficienten, so gilt nach Navier: $\varepsilon = \frac{k(R_1^2 - R_0^2)}{24\pi h R_0^2 R_1^2} \cdot \frac{T}{N}$, wenn *T* den Torsionswinkel in Graden, *N* die Anzahl der Umdrehungen von *A* per Minute, π das Verhältniss des Umkreises zum Durchmesser, *k* den Coefficienten der Torsion des Fadens, *R*₀ den äusseren, *R*₁ den inneren Radius von *B* und *h* dessen Höhe bezeichnet. Hiernach muß *T* · *N* unabhängig von *N* sein und wurde die Richtigkeit dieser Voraussetzung sowohl an *Luft* als an *Wasser* geprüft. Für *Luft* ergab sich aber schon, daß, wenn auch *T* · *N* bis etwa zu 200 Umdrehungen constant blieb (im Mittel = 0,2888 bei 18,3°), dieses Verhältniss bei der stärker wachsenden Anzahl Umdrehungen sich vergrößerte. Für *Wasser* fand sich als Mittel mehrerer, gut übereinstimmender Versuche:

<i>N</i>	<i>T</i> · <i>N</i>
25,6	16,81
52,8	17,52

also auch wieder eine deutliche Abweichung von der Theorie. Da Ihm indeß diese Abweichungen wesentlich durch die Unvollkommenheit des Apparates bedingt zu sein schienen und die Störungen, welche dadurch hervorgerufen werden, mit der Geschwindigkeit der Bewegung erheblich abnehmen müssen, so wurde der Ausdruck *T* · *N* bestimmt, wenn *N* nach 0 convergirt.

für Wasser ergab sich dadurch $T/N = 16,14$ bei $19,1^\circ$ und bei gleicher Temperatur ist nach Poiseuille der Reibungscoefficient ϵ des Wassers $= 0,01032$. Den Reibungscoefficienten der Luft findet man hiernach durch Multiplication dieser Zahl mit $16,14$ und Division durch $16,14$; daher ϵ für Luft $= (0,01032 \cdot 16,34) : 16,34 = 0,0001847$ (bei $18,3^\circ$) ¹⁾.

L. Graetz ²⁾ veröffentlichte eine grössere Abhandlung über die Reibung von Flüssigkeiten ³⁾, aus welcher Er zunächst hervorhebt, daß zwar ein Zusammenhang zwischen der Constitution der Substanzen und ihrer Zähigkeit vorhanden sei, daß jedoch dieser nicht bestimmt hervortrete und keine positiven Schlussfolgerungen zuliefse. Nach Ihm beruht die innere Reibung von Flüssigkeiten auf keinem anderen Vorgange als diejenige von Gasen ⁴⁾ und zwar derart, daß es nicht wie bei letzteren wesentlich auf Molekularstöße, sondern hauptsächlich der Zug der Moleküle ist, welcher die Reibung von Flüssigkeiten hervorbringt. Dies vorausgesetzt, so würde bei Flüssigkeiten wesentlich der Mechanismus der Reibung zu untersuchen sein, der übrig bleibt, wenn man von der auch im gasförmigen Zustande der Substanz sich findenden Reibung absieht. Beim Uebergange von dem festen zum flüssigen zum gasförmigen Zustande wird nun die Reibung von ∞ an bis zu 0 abnehmen, d. h. wenn bis zur kritischen Temperatur vorgeschritten wird. Ferner läßt sich nach Maxwell der Reibungscoefficient μ einer jeden Substanz auffassen als Product zweier anderen, die letztere charakterisirenden Größen, nämlich 1) des Moduls der Rigidität E und 2) einer Zeit, der „Relaxationszeit“ Maxwell's ⁵⁾; μ wird dadurch $= ET$. Die Relaxationszeit, eine Zeit, in welcher eine Spannung im Körper von ihrem ursprünglichen Werthe nach einer Deformation

¹⁾ Vgl. die sonst gefundenen Größen: O. E. Meyer, JB. f. 1871, 45; Derselbe und Springmühl, JB. f. 1873, 17 (0,000190); Graetz, in der JB. f. 1884, 87 f. besprochenen Abhandlung (0,000178). — ²⁾ Ann. Phys. [2] 34, 25 bis 39. — ³⁾ Vgl. Guerout, JB. f. 1875, 34 (Reibungscoefficienten von Alkoholen) und namentlich Pribram und Handl, JB. f. 1881, 41 ff. — ⁴⁾ Vgl. die JB. f. 1885, 125 ausgezogene Abhandlung von Kundt. — ⁵⁾ Vgl. Kundt, JB. f. 1881, 140.

herabsinkt auf $1/e$ ihres Werthes (e Basis der natürlichen Logarithmen), wurde von Graetz nicht, vielmehr der reciproke Wert der Relaxationszahl n benutzt, welche Zahl anzeigt, wie oft einer Secunde eine immer wieder erneute Spannung auf $1/e$ ihres Werthes herabsinkt. n nimmt mit steigender Temperatur zu; nennt man diejenige Temperatur, bei welcher die Reibung unendlich groß geworden ist, ϑ , so ist $n = f(\vartheta)$, und zwar eine homogene Function, die mit steigendem Argument selbst wächst. Man kann sie demnach schreiben: $n = n_1 \vartheta + n_2 \vartheta^2 + n_3 \vartheta^3 + \dots$ resp. $n = n_1 \vartheta (1 + \alpha_1 \vartheta + \alpha_2 \vartheta^2 + \dots)$ Was die Gröfse E betrifft, so ist dieselbe auch für den flüssigen Zustand nicht bekannt, sondern nur für feste und gasförmige Körper. Es ist indess wahrscheinlich, daß sie mit steigender Temperatur beim Uebergange aus dem festen durch den flüssigen zum gasförmigen Zustande abnehmen muß, und zwar wesentlich nach Analogie der Elasticitätsmodule fester Körper, sowie auch deshalb, weil E bei den gasförmigen Körpern gleich dem Druck p ist, welcher letztere für diese eine sehr viel geringere Gröfse als für feste Körper besitzt. Wird nun sonach anzunehmen sein, daß E bei der kritischen Temperatur gleich dem kritischen Drucke P ist, so kann man für alle unterhalb derselben liegende Wärmegrade setzen $E = P + b_1(\vartheta_0 - \vartheta) + b_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 + b_3(\vartheta_0 - \vartheta)^3$, und es wird der *Reibungscoefficient* μ :

$$\mu = \frac{P + b(\vartheta_0 - \vartheta)[1 + \beta_1(\vartheta_0 - \vartheta) + \beta_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 + \dots]}{n_1 \vartheta [1 + \alpha_1 \vartheta + \alpha_2 \vartheta^2 + \dots]}$$

Für den Fall, daß die in Betracht kommenden Temperaturen (wie es experimentell bisher fast ausnahmslos festgestellt) erheblich unterhalb der kritischen der betreffenden Flüssigkeit liegen, wird die Gröfse P unbedeutend gegenüber den anderen Gliedern in E ; es läßt sich also die Gleichung für μ schreiben:

$$\mu = \frac{b(\vartheta_0 - \vartheta)[1 + \beta_1(\vartheta_0 - \vartheta) + \beta_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 + \dots]}{n_1 \vartheta [1 + \alpha_1 \vartheta + \alpha_2 \vartheta^2 + \dots]}$$

oder umgeformt: $\mu = A(\vartheta_0 - \vartheta)/\vartheta [1 + x_1 \vartheta + x_2 \vartheta^2 + \dots]$ in welcher A , x_1 , x_2 u. s. w. Constanten sind. Als erste Annäherung kann, wenn x_1 , x_2 u. s. w. kleine Gröfsen sind (falls nämlich entweder die Relaxationszeit sehr viel rascher als die

Aus den Verhältnisszahlen der δ ergibt sich somit, dass die Absorptionsdilataionscoefficienten in den verschiedenen Flüssigkeiten die gleiche Reihenfolge einnehmen. Für alle untersuchten Lösungsmittel hat man $\delta_2 > \delta_1 > \delta$. — Auch für *Gasmischungen* wurde die Ausdehnung der Flüssigkeiten (Alkohol und Aether) untersucht, und zwar wurden Wasserstoff und Kohlensäure hierfür verwendet, derart, dass nach der Absorption des einen Gases durch die Flüssigkeit diejenige des zweiten bestimmt wurde. Derart fand sich, dass der Absorptionsdilataionscoefficient derselbe war, gleichgültig, ob die Flüssigkeit vor dem Versuche gasfrei war oder nicht. Die von der Absorption zweier Gase herrührende Volumzunahme ist ferner gleich der Summe der von jedem einzelnen verursachten; es wird folglich die Ausdehnung einer Flüssigkeit durch eine (vorher bereitete) Gasmischung derjenigen gleich sein, welche die Flüssigkeit erfährt, wenn man sie die einzelnen Bestandtheile der Mischung nach einander absorbiren lässt. — Endlich berechnete Er nach den obigen Absorptionscoefficienten das *specifische Gewicht* der untersuchten Flüssigkeiten für die Absorption eines dem Volumen der Flüssigkeit gleichen Gasvolumens von 0° und 760 mm Druck. Bezeichnet p das Gewicht der Volumeinheit Flüssigkeit, p_1 dasjenige der Volumeinheit Gas von 0° und 760 mm, sowie δ den Absorptionsdilataionscoefficienten, so ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit nach der Absorption eines gleichen Volumens Gas $S = (p + p_1)(1 + \delta)$. Hiernach hängt also die Aenderung des specifischen Gewichts durch die Gasabsorption ab von dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit, von ihrem Absorptionsdilataionscoefficienten, sowie dem specifischen Gewichte des Gases. Innerhalb der Grenzen der Genauigkeit dieser Untersuchung lässt sich die obige Formel auch schreiben: $S = p + p_1 - p\delta$; nach der letzteren die folgende Tabelle berechnet wurde:

Diese Werthe zeigen folgende Differenzen für eine in das Molekül Säure eintretende CH_2 -Gruppe:

Säure	Methyl- ester	Aethyl- ester	n-Propyl- ester	n-Butyl- ester	Isopropyl- ester	Isobutyl- ester
291,3	—	304,5	155	309	236	209
281,5	196,8	292,4	215	—	236	207
258,2	229,3	163,3	164	—	156	—
Mittel: 277,0	213,0	253,4	178	309	209,3	240

Die Mittelwerthe ¹⁾ dieser Differenzen zeigen sich nicht sehr verschieden von einander (?), und zwar liegen die Abweichungen völlig im dem Intervall der Beobachtungsfehler. Es scheint daher eine gewisse Beziehung zwischen Zähigkeit und Constitution bei organischen Verbindungen zu bestehen.

K. Ångström ²⁾ beschrieb des Ausführlichen ein *Dilatometer*, mit welchem Er die Absorption von *Kohlensäure*, *Wasserstoff* und *Luft* durch *Chloroform*, *Mononitrobenzol*, *Benzol*, *Methyl-*, *Aethylalkohol* und *Aethyläther*, sowie die bei der Absorption eintretenden *Dichteänderungen* dieser Flüssigkeiten untersuchte. Folgende Tabelle giebt die Mittelwerthe der erhaltenen Daten, in welchen δ_1 , δ_2 , δ_3 die entsprechenden „Absorptionsdilationscoefficienten“ bezeichnen, sowie δ_1/δ_3 resp. δ_2/δ_3 die Verhältniszahlen zwischen Kohlensäure und Wasserstoff resp. Luft und Wasserstoff für die verschiedenen Flüssigkeiten.

	Kohlensäure δ_1	Luft δ_2	Wasserstoff δ_3	$\frac{\delta_1}{\delta_3}$	$\frac{\delta_2}{\delta_3}$
Chloroform	0,00188	0,00205	0,00160	1,18	1,28
Nitrobenzol	0,00168	—	—	—	—
Wasser	0,00130	0,00143	0,00106	1,23	1,35
Benzol	0,00200	0,00216	0,00170	1,18	1,27
Methylalkohol	0,00184	0,00201	0,00157	1,17	1,28
Aethylalkohol	0,00185	0,00203	0,00152	1,22	1,34
Aethyläther	0,00200	0,00240	0,00184	(1,09)	1,30

¹⁾ Im Original sind diese Mittelwerthe zum Theil unrichtig berechnet.
— ²⁾ Ann. Phys. [2] 33, 223.

Aus den Verhältnisszahlen der δ ergibt sich somit, daß die Absorptionsdilationscoefficienten in den verschiedenen Flüssigkeiten die gleiche Reihenfolge einnehmen. Für alle untersuchten Lösungsmittel hat man $\delta_2 > \delta_1 > \delta$. — Auch für *Gasmischungen* wurde die Ausdehnung der Flüssigkeiten (Alkohol und Aether) untersucht, und zwar wurden Wasserstoff und Kohlensäure hierfür verwendet, derart, daß nach der Absorption des einen Gases durch die Flüssigkeit diejenige des zweiten bestimmt wurde. Derart fand sich, daß der Absorptionsdilationscoefficient derselbe war, gleichgültig, ob die Flüssigkeit vor dem Versuche gasfrei war oder nicht. Die von der Absorption zweier Gase herrührende Volumzunahme ist ferner gleich der Summe der von jedem einzelnen verursachten; es wird folglich die Ausdehnung einer Flüssigkeit durch eine (vorher bereitete) Gasmischung derjenigen gleich sein, welche die Flüssigkeit erfährt, wenn man sie die einzelnen Bestandtheile der Mischung nach einander absorbiren läßt. — Endlich berechnete Er nach den obigen Absorptionscoefficienten das *specifische Gewicht* der untersuchten Flüssigkeiten für die Absorption eines dem Volumen der Flüssigkeit gleichen Gasvolumens von 0° und 760 mm Druck. Bezeichnet p das Gewicht der Volumeinheit Flüssigkeit, p_1 dasjenige der Volumeinheit Gas von 0° und 760 mm, sowie δ den Absorptionsdilationscoefficienten, so ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit nach der Absorption eines gleichen Volumens Gas $S = (p + p_1)/(1 + \delta)$. Hiernach hängt also die Aenderung des specifischen Gewichts durch die Gasabsorption ab von dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit, von ihrem Absorptionsdilationscoefficienten, sowie dem specifischen Gewichte des Gases. Innerhalb der Grenzen der Genauigkeit dieser Untersuchung läßt sich die obige Formel auch schreiben: $S = p + p_1 - p\delta$; nach welcher letzteren die folgende Tabelle berechnet wurde:

Substanz	Sp. G. gasfrei S	Sp. G. nach Ab- sorption von CO_2 S_1	$S_1 - S$	Sp. G. nach Ab- sorption von Luft S_2	$S_2 - S$	Sp. G. nach Ab- sorption von H S_3	$S_3 - S$
Chloroform . .	1,51706	1,51618	- 0,00088	1,51524	- 0,00182	1,51472	- 0,00234
Mononitrobenzol	1,22283	1,22275	- 0,00008	—	—	—	—
Wasser	0,99987	1,00054	+ 0,00067	0,99973	- 0,00014	0,99890	- 0,00097
Benzol	0,90008	0,90025	+ 0,00017	0,89943	- 0,00065	0,89864	- 0,00144
Methylalkohol .	0,81002	0,81050	+ 0,00048	0,80968	- 0,00034	0,80884	- 0,00118
Aethylalkohol .	0,80715	0,80763	+ 0,00048	0,80680	- 0,00035	0,80601	- 0,00114
Aethyläther . .	0,73631	0,73681	+ 0,00050	0,73583	- 0,00048	0,73505	- 0,00126

A. Mallock¹⁾ bestimmte die *Viscosität* von Wasser mit Hülfe eines Apparates, der im Original eingehend erläutert ist, hier aber ohne Zeichnung nicht näher beschrieben werden kann. Derselbe bestand im Wesentlichen aus zwei in einander geschachtelten Cylindern, von denen der äußere (*A*) auf einer Scheibe befestigt, der innere (*B*) aber frei mittelst eines feinen Drahtes in diesem aufgehängt war und darin zu rotiren vermochte. Durch Drehung der Scheibe konnte auch der äußere Cylinder um seine Axe rotiren. Der Raum zwischen den Cylindern wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Bewegt man *A* mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit und verzeichnet man sodann den Winkel, um welchen *B* durch die reibende Kraft der Flüssigkeit gedreht wurde, sowie die Torsion des Drahtes, die hierbei stattfand, so hat man die Daten zur Berechnung der Viscosität. r_1 = dem Radius des Cylinders *B*, r_2 = demjenigen von *A*, h die Tiefe der eingetauchten Oberfläche von *B*, v die lineare Oberflächengeschwindigkeit von *A*, θ der Torsionswinkel, um welchen *B* mittelst der bewegten Flüssigkeit gedreht ist, sowie endlich $\alpha \theta = \alpha (Av + Bv^2)$ die gesammte tangentielle Kraft, so wird μ (der Viscositätscoefficient) $= \alpha A \frac{r_2 - r_1}{2\pi r_1 h}$.

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 45, 126.

g nun μ_1 (μ bei 4°) für Wasser $= 15,166 \times 10^{-7}$,
 $= 11,93 \times 10^{-7}$ und endlich $\mu_{48} = 5,99 \times 10^{-7}$.

W. C. Röntgen und J. Schneider¹⁾ haben im Anschluß an ihre²⁾ Untersuchungen über die *Compressibilität* von Flüssigkeiten auch diejenige des Wassers genauer untersucht. Sie benutzten sich dazu eines im Original genau beschriebenen *Apparates* (Piëzometers), mit welchem die scheinbare Compressibilität bei Temperaturen $17,95^\circ$, $9,00^\circ$ und $0,00^\circ$ bestimmt wurde. Zur Einstellung der letzteren Temperatur wurde ein circa 50 Liter haltendes Bad mit festgestampftem, reinem Schnee und eiskaltem, destillirtem Wasser bis auf einen kleinen, für das Piëzometer nöthigen Raum gefüllt, wodurch eine äußerst constante Temperatur erreicht werden konnte. Die Temperatur von 9° war weniger constant, während diejenige von $17,95^\circ$ gleich der Temperatur (im Keller) genommen wurde. Aus den im Original tabellarisch verzeichneten einzelnen Daten ließen sich folgende Resultate ableiten: Die scheinbare Compressibilität des Wassers bei $17,95^\circ$ beträgt $0,00004413 \text{ atm.}^{-1}$; diejenige bei $9,00^\circ = 0,00004602 \text{ atm.}^{-1}$ und endlich bei $0,00^\circ = 0,00004910 \text{ atm.}^{-1}$. — In Uebereinstimmung mit der von Voigt³⁾ gefundenen Constanten für die Compressibilität des Steinsalzes haben Sie endlich die *wahre Compressibilität* des Wassers ermittelt, indem Sie aus jenen Daten die Deformationsconstante Ihres Piëzometers ableiteten. Derart erhalten Sie für die Compressibilität des Wassers bei $9,00$ resp. $0,00$ die Werthe $0,0000481$ resp. $0,0000512 \text{ atm.}^{-1}$.

Im Anschluß an obige Untersuchungen haben Dieselben⁴⁾ auch über die *Compressibilität* des Steinsalzes, des *Sylvins* und wässerigen *Chlorkaliumlösungen* berichtet. Mit Umgehung Einzelheiten seien hier nur die Resultate verzeichnet. Es ergab sich: die scheinbare Compressibilität des Steinsalzes (in wässriger Lösung) bei 18° zu $0,00000210 \text{ atm.}^{-1}$; ferner des Pulvers von *Sodium* zu $0,00000284 \text{ atm.}^{-1}$. Letzteres war durch starkes Erhitzen der Lösung erhalten, derart, daß das Salz mit der

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 644 bis 660. — ²⁾ JB. f. 1886, 129 ff. — ³⁾ JB. f. 1886, 4. — ⁴⁾ Ann. Phys. [2] 34, 531 bis 551.

Mutterlauge in das Piézometer kam. Daß die letztere Zahl einen erheblich größeren Werth als die erstere zeigt, liegt daran, daß durch Compression des Salzes mit der Mutterlauge von demselben noch gelöst wird unter Contraction des Ganzen. Aber auch Steinsalzpulver ergab eine größere als die erstere Zahl für die Compressibilität, nämlich = $0,00000254 \text{ atm.}^{-1}$. Die scheinbare Compressibilität des *Sylvins* (in Stäbchen) betrug bei 18° $0,00000424 \text{ atm.}^{-1}$, diejenige des ausgefallten *Chlorkaliumpulvers* bei $18,1^{\circ}$ $0,00000500 \text{ atm.}^{-1}$; wonach also auch hier wie bei Chlornatrium dieselbe größer ist für Pulver als für das Salz in größeren Massen. Die *Lösungen* des Chlorkaliums wurden nach verschiedenem Procentgehalt untersucht, wodurch sich eine Abhängigkeit von der Concentration ergab, wie folgende Tabelle lehrt:

Procent- gehalt	Molekül- gehalt	Dichte bei $18,0^{\circ}$	Relative scheinbare Compressibilität		Relative scheinbare Compressi- bilität berechnet	Differenz
			beobacht.	bei 1°		
0,00	0	0,9987	1,0000	18,0	1,0000	0,0000
0,871	118	1,0043	0,9866	18,0	0,9856	+ 0,0010
2,48	342	1,0146	0,9603	17,9	0,9595	+ 0,0008
4,88	690	1,0300	0,9212	18,1	0,9228	— 0,0011
7,51	1091	1,0481	0,8831	18,0	0,8837	— 0,0006
9,82	1462	1,0631	0,8515	18,2	0,8515	0,0000
15,03	2378	1,0983	0,7840	18,0	0,7837	+ 0,0003
19,94	3348	1,1334	0,7263	18,1	0,7257	+ 0,0006
25,52	4606	1,1747	0,6657	18,2	0,6657	0,0000

Die „berechnete“ relative, scheinbare Compressibilität erhält man gemäß der Gleichung $(y - b)(n + a) = (1 - b)a$, in welcher a und b Constanten sind, y die relative, scheinbare Compressibilität und n die Molekülzahl bedeutet. Zur Berechnung von a und b wurden die Versuche mit der 9,82- und der 25,52 procentigen Lösung als Grundlage genommen. Die Daten zeigen, daß die von einem gewissen constanten Werth an gerechnete Com-

ressibilität von *Chlorkaliumlösungen* nahezu umgekehrt proportional ist der um einen constanten Werth vermehrten Anzahl der in 1 g Wasser gelösten Moleküle. Analoges gilt auch für Lösungen von *Chlornatrium*, folgender Tabelle gemäß:

Molekülzahl	0	724	1544	2805	4300	6145
Relat. scheinbare Compress.	1,000	0,9130	0,8326	0,7361	0,6477	0,5663
Relat. molekulare Compress.	1,000	0,9167	0,8408	0,7516	0,6697	0,5962

Berechnet man hieraus, indem man die Constante b aus den 1544- und 6145-molekularen Lösungen nimmt, sowie als Deformationsconstante des Piézometers den Werth $0,00000210 \text{ atm.}^{-1}$, so findet man 1. die Compressibilität des festen Salzes, berechnet aus der relativen scheinbaren Compressibilität der Lösung = $0,00000519 \text{ atm.}^{-1}$, 2. dieselbe, berechnet aus der relativen molekularen Compressibilität der Lösung = $0,00000517 \text{ atm.}^{-1}$; Werthe, welche gut mit einander übereinstimmen. Weniger gut stimmten die Werthe für Chlorkalium mit einander, bei welchen sich ergab: 1. Compressibilität von festem Salz, berechnet aus der relativen scheinbaren Compressibilität der Lösung = $0,00001095 \text{ atm.}^{-1}$, 2. dieselbe, berechnet aus der relativen molekularen Compressibilität der Lösung = $0,00000817 \text{ atm.}^{-1}$; während 3. die directen Versuche mit Stäbchen den Werth $0,00000634 \text{ atm.}^{-1}$ lieferten.

R. B. Warder ¹⁾ hat sogenannte *Flüchtigkeitscoefficienten* für wässrige *Chlorwasserstoffsäure* berechnet, welche letztere allgemein durch die Formel $\text{H}_2\text{O} \cdot n \text{ HCl}$ repräsentirt werden kann. Wird der Flüchtigkeitscoefficient v eingeführt, so lautet die Formel $\text{H}_2\text{O} \cdot v n \text{ HCl}$. Zur Ausführung der Untersuchung wurde Chlorwasserstoffsäure gewöhnlicher Stärke destillirt, und zwar durch derartiges vorsichtiges Erhitzen, daß an den Seiten der Kochflasche keine Feuchtigkeit sich condensiren konnte. Die verschiedenen Fractionen wurden danach gewogen und titirt. Die

¹⁾ Am. Chem. J. 10, 458.

erhaltenen Resultate für v stimmten leidlich auf den Ausdruck $v = 445 n^3$, folgenden Daten gemäß:

n	$v \cdot n$		v	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0,0681	0,0095	0,0095	0,140	0,140
0,0759	0,0147	0,0148	0,194	0,195
0,0862	0,0243	0,0245	0,282	0,285
0,0984	0,0422	0,0417	0,429	0,424
0,1107	0,0661	0,0669	0,597	0,604

Wird die verdünnte Säure ($n = 0,07$ bis $0,11$) rasch gekocht, findet man thatsächlich $v = 445 n^3$; wird dieselbe langsam erhitzt, so vermindert sich der Werth von v um 10 bis 30 Pro. wird endlich starke Säure ($n = 0,15$ bis $0,20$) gekocht, so werden die Werthe für v größer, als dem obigen Durchschnittswert entspricht, und zwar entsprechend dem Ausdruck: $v = 3063 \cdot n^3$.

R. Höpke¹⁾ bestimmte im Anschluß an die Arbeiten von Landolt²⁾ über die Reactionsverhältnisse zwischen *Jodsäure* und *Schwefligsäure* die *Affinitätsgrößen* verschiedener Säuren nämlich der *Chlorwasserstoffsäure*, *Salpetersäure*, *Schwefelsäure*, *Phosphorsäure*, *Ameisensäure*, *Oxalsäure*, *Essigsäure*, *Mono-*, *Di-* und *Trichloressigsäure*, *Buttersäure*, *Isobuttersäure*, *Weinsäure*, *Citronensäure* und endlich auch *Borsäure*. Zur Ausführung der Untersuchung verfuhr Er derart, daß zu den Lösungen von Schwefligsäure und Jodsäure, welche ihrem Gehalte nach genau bestimmt waren, in proportional ansteigenden Mengen die betreffende Säure hinzugefügt und die Zeit beobachtet wurde, welche vom Augenblicke des Zusammengießens an bis zum Eintritt der Blaufärbung verstrich. Die folgende Tabelle enthält die gewonnenen Resultate (mit Ausnahme für Borsäure), welche auf Chlorwasserstoffsäure — 1 bezogen sind, da es sich herausstellte,

¹⁾ Chem. Centr. 1888. 1456 (Ausz.). — ²⁾ JB. f. 1885, 23 f.; f. 1886, bis 32; f. 1887. 32 bis 37.

dafs diese die Reaction zwischen Jodsäure und Schwefligsäure am lebhaftesten befördert; die Reactionsdauer ist, wie früher, mit t bezeichnet.

Angewendete Substanz	Berechnete Werthe für t	Äquivalentverhältnifs, bezogen auf H Cl	Berechnete Affinitäten
Chlorwasserstoffsäure . .	1,333	1	1,000
Salpetersäure	1,610	1	0,828
Trichloressigsäure . . .	1,768	1	0,754
Schwefelsäure	2,307	1	0,579
Dichloressigsäure	1,6761	$\frac{6}{3}$	0,298
Monochloressigsäure . .	3,7759	6	0,0708
Essigsäure	3,90136	90	0,00379
Buttersäure	5,1650	89	0,00290
Isobuttersäure	5,4071	89	0,00277
Citronensäure	2,8414	25	0,0187
Oxalsäure	2,038	4	0,160
Phosphorsäure	1,8899	8,0702	0,081
Ameisensäure	2,5547	34	0,0153
Weinsäure	2,6186	18	0,0233

H. de Vries¹⁾ hat in Fortsetzung Seiner²⁾ *Diffusionsversuche* den *isotonischen Coëfficienten* des *Glycerins* untersucht, ebenfalls, wie früher, ausgehend vom pflanzenphysiologischen Gesichtspunkte, da das Glycerin für die Pflanzen theils als Nahrungsmittel, theils als plasmolytisches Reagens bekannt ist. Aehnlich nämlich wie Böhm³⁾ den Zucker als directen Pflanzennährstoff erkannte, so hat A. Meyer⁴⁾ die gleiche Function für andere Kohlenhydrate ebensowohl wie für das Glycerin nachgewiesen; letzteres constatirte Er (Meyer) hauptsächlich an einer Composite, der *Cacalia suaveolens*. Ueber die plasmolytische⁵⁾ Function des

¹⁾ Arch. néerland. 22, 384; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 36 (Ausz.); Chem. Centr. 1888, 442 (Ausz.). — ²⁾ JB. f. 1884, 115 ff., 141 f. — ³⁾ JB. f. 1883, 1390. — ⁴⁾ Bot. Zeitg. 1883. Nr. 3 (in den JB. nicht übergegangen). — ⁵⁾ JB. f. 1884, 116.

Glycerins berichtete seinerzeit Klebs¹⁾, welcher die Zellen von *Zygnema* damit plasmolysirte und dabei fand, daß seine Wirkung anfangs ziemlich stark sei, dann aber mehr und mehr abnahm. Eine Erscheinung, welche ansagte, daß das Glycerin durch das Protoplasma hindurch in den Zellsaft eingedrungen sei. Letztere Untersuchungen wurden von de Vries an der *Spirogyra nitida* wiederholt und bestätigt gefunden. Andere Pflanzen ließen sogar das Glycerin ziemlich rasch durch das Protoplasma hindurchgehen, z. B. die gefüßreichen; woraus geschlossen werden kann (in Anbetracht dessen, daß die, eine bestimmte chemische Verbindung producirenden Pflanzen, wie der Mannit bei den Oleaceen, dieselbe Verbindung auch zu absorbiren resp. als feste Masse abzuscheiden vermögen), daß das Glycerin im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet sei und vielleicht eine bestimmte assimilirende Function besitze. — Zu Seinen Versuchen über die Bestimmung der *isotonischen Coëfficienten* benutzte Er die rothen Schuppen von *Begonia manicata*, welche deren Blattstiel in unmittelbarer Nähe des Blattrandes umgeben. Neben Glycerin wurde auch noch *Kaliumnitrat* vergleichsweise verwendet und im Uebrigen für jeden Versuch ein neues Blatt. Die Concentrationen waren 0,12; 0,13; 0,14; 0,15; 0,16 und 0,17 Gramm - Molekül pro Liter für Salpeter, sowie 0,20; 0,22; 0,24; 0,26; 0,28 und 0,30 dito für Glycerin. Von jeder Lösung wurden 10 ccm verwendet, und zwar innerhalb einer Versuchsdauer von zwei bis fünf Stunden. Im Uebrigen geschah, wie früher²⁾ schon angegeben, die Untersuchung der isotonischen Concentration durch das Mikroskop. — In der folgenden Tabelle bezeichnet *CJ* die Concentration, welche der Erfahrung gemäß dem Zellsaft isotonisch ist; *n* ist irgend eine, der Plasmolyse unterworfenene Zelle, *hp* ungefähr die Hälfte der sämtlichen und *p* sind sämtliche derart behandelte Zellen endlich ist noch das Verhältniß von den jeweiligen zwei Gröößen *CJ* angegeben:

¹⁾ Deutsch. bot. Ges. Ber. 5, 187 (in den JB. f. 1887 nicht übergegangen)
 — ²⁾ JB. f. 1884, 115 ff., 144 f.

	Glycerin					Kaliumnitrat					
	0,20	0,22	0,24	0,26	C/J	0,13	0,14	0,15	0,16	C/J	Verhältniß
I	n	hp	p	p	0,22	n	p	p		0,135	0,614
II		n	p	p	0,23	n	hp	p		0,14	0,608
III		n	n	p	0,25	n	hp	p		0,14	0,560
IV		n	hp	p	0,24	n	hp	p		0,14	0,583
V		n	hp	p	0,24		n	hp	p	0,15	0,625
VI		n	n	p	0,25	n	hp	p		0,14	0,560

Das Mittel ist demzufolge für das Glycerin der isotonische Coefficient = 1,78, sowie das Verhältniß der beiden isotonischen Concentrationen = 0,592. Es reiht sich demzufolge das Glycerin zu früher ¹⁾ untersuchten Körpern der „ersten“ Gruppe (Zucker, Invertzucker, Aepfel-, Citronen- und Weinsäure) bezüglich seiner osmotischen Eigenschaften an.

W. Ostwald ²⁾ führte auf Grund der Untersuchungen von van't Hoff ³⁾, Planck ⁴⁾ und Arrhenius ⁵⁾ über verdünnte Lösungen, resp. ihre Analogie mit Gasen, folgende Verallgemeinerungen für eine Theorie der Lösung aus. Besteht wirklich allgemein eine Analogie zwischen Gasen und verdünnten Lösungen, so müssen die für jene gültigen *Dissociationsgesetze* auch für Lösungen zulässig sein. Für den einfachsten Fall, daß eine Molekel in zwei Theile zerfalle, geben die Gasgesetze die Formel: $R \log \frac{p}{p_1 p_2} = \varphi T + \text{Const.}^6)$, in welcher R = dem Product aus Druck und Volumen bei 0°, getheilt durch 273, also = $(p v_0) / 273$, ferner p , p_1 und p_2 die anderen betreffenden Drucke und φT die Entropieänderung bedeutet. Dieser Ausdruck nimmt für den Fall, daß keines der Zersetzungsproducte im Ueberschuß vorhanden ist, sowie für constante Temperatur die Form an: $p/p_1 = \text{Const.}$, wenn p gleich dem Druck des unzersetzten, p_1 gleich dem des zersetzten Antheils ist. Kann man nun den Druck in

¹⁾ JB. f. 1884, 116. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 36. — ³⁾ JB. f. 1887, 189. — ⁴⁾ Daselbst, S. 123. — ⁵⁾ Daselbst, S. 265. — ⁶⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, S. 723.

einer Lösung, den Arbeiten obiger Forscher gemäß, proportional den vorhandenen Mengen (u und u_1) der Stoffe, sowie umgekehrt proportional dem Volumen setzen, so wird die obige Gleichung (da $p:p_1 = u:c:u_1:v$) zu $u \cdot u_1^2 \cdot v = \text{Const.}$ Die Mengen u und u_1 aber lassen sich nach Arrhenius (l. c.) aus dem betreffenden elektrischen *Leitungsvermögen* berechnen. Nennt man nämlich μ_v die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten beim Volumen v , sowie μ_∞ den Grenzwert dieser Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so ist $u:u_1 = \mu_\infty - \mu_v:\mu_v$, da die Leitfähigkeit μ proportional der dissociirten Menge des Elektrolyten u_1 ist. Hieraus folgt nun aber als für alle *binären Elektrolyte* gültiges *Verdünnungsgesetz*: $[(\mu_\infty - \mu_v) \mu_v^2] \cdot v = \text{Const.}$, welche Gesetzmäßigkeit von ihm (Ostwald) in zahlreichen einzelnen Fällen bis jetzt constatirt wurde.

S. Arrhenius¹⁾ theilte im Anschluß an obige Untersuchungen Ostwald's die Grundzüge einer Theorie der sogenannten „*isohydrischen*“ Lösungen²⁾ mit, deren *Leitungsvermögen* Er nach der obigen Ostwald'schen Formel bestimmte. Isohydrisch sind nach ihm solche Lösungen, deren *Leitungsvermögen* (d. h. *elektrolytische Dissociation*) nicht geändert wird, wenn man sie vermischt. Es läßt sich mithin aus der Kenntniss des Leitungswertthes der isohydrischen Lösungen derjenige der Mischungen von Säurelösungen berechnen. Es wurde zu dem Ende untersucht, welchen Bedingungen zwei isohydrische Lösungen unterworfen sein müssen, damit jeder gelöste Elektrolyt theilweise in Ionen dissociirt sei. Ohne hier auf die Entwicklung der im Original gegebenen Gleichungen näher eingehen zu können, sei hier zunächst bemerkt, daß dieselbe zu dem Ergebniss führte, daß $(m\alpha + n\beta)/(V_a + V_b) = m\alpha/V_a$, sowie nicht minder $= n\beta/V_b$ war, mithin $m\alpha/V_a = n\beta/V_b$, wenn $m\alpha/V_a$, sowie $n\beta/V_b$ die Concentration der betreffenden Ionen vorstellt; a , α und V_a , sowie b , β und V_b sind im Uebrigen unabhängige Constanten, α bezeichnet den dissociirten, a den nicht dissociirten Theil der Mischung.

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2. 284 bis 295. — ²⁾ Arrhenius, JB. f. 1887. 307 ff.

Es wird also durch dieses Ergebniss dargethan, dafs, wenn die elektrolytische Dissociation der einen Säurelösung durch die Mischung beider Lösungen nicht geändert wird, dies auch für die Dissociation der anderen Lösung zutrifft; ausserdem läfst sich, da die Dissociation als eine Function der Verdünnung¹⁾ betrachtet werden kann, dadurch folgende empirisch gefundene Gesetzmässigkeit zum Ausdruck bringen: Wenn zwei Säuren im gleichen Lösungsmittel aufgelöst sind, so kann man das *Leitungsvermögen* dieser Mischung in der Weise berechnen, dafs man annimmt, die Säuren theilen das Wasser in zwei Theile, wovon der eine Theil nur auf die eine, der andere nur auf die andere Säure wirkt. Die Gleichung $m\alpha/V_a = n\beta/V_b$ sagt nun ferner aus, dafs zwei Säurelösungen isohydriche sind, wenn sie in der Volumeinheit eine gleiche Menge dissociirten Wasserstoff enthalten. Dieser letztere läfst sich aber mittelst der von Ostwald²⁾ gemachten Angaben für das Leitungsvermögen von Säuren, sowie der von Ihm (Arrhenius)³⁾ über Dissociation gegebenen Sätze berechnen; diese Berechnung ist in folgender Tabelle enthalten. Das übrigens im JB. f. 1887, 310 nicht angegebene maximale, molekulare Leitungsvermögen folgender Säuren beträgt: für *Chlorwasserstoffsäure* . . . 402×10^{-7} , für *Oxalsäure* . . . 398×10^{-7} , für *Weinsäure* . . . $393,4 \times 10^{-7}$, für *Ameisensäure* . . . 381×10^{-7} und für *Essigsäure* . . . 367×10^{-7} .

Chlorwasserstoff	Oxalsäure	Weinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Mittel
151,5	152,6	—	—	—	152,1
42,3	35,1	—	—	—	38,7
22,03	21,37	19,07	—	—	20,82
4,48	4,09	4,17	4,42	3,96	4,18
1,33	1,24	1,25	1,44	1,33	1,32
0,379	0,397	0,381	—	0,402	0,390

¹⁾ Gemäss den in der früheren Abhandlung (JB. f. 1887, 307 ff.) erörterten Sätzen. — ²⁾ JB. f. 1887, 310. — ³⁾ Dasselbst, S. 265.

Die in der gleichen Horizontalreihe stehenden Lösungen sind einander isohydrisch und die dort verzeichneten Werthe der entsprechend nahezu gleich. Sind übrigens zwei Säurelösungen mit einer dritten isohydrisch, so sind sie es auch, wie aus Obigen hervorgeht, unter einander, und ferner lehrt die Erfahrung, sowie die letzte der obigen Gleichungen, daß zwei Lösungen isohydrisch sind, wenn ihre Concentration eine gegebene ist, sie zeigt mithin die Unabhängigkeit der Isohydrie von den Mengenverhältnissen der Lösungen in der Mischung. — Derselbe führte ferner die abschwächende Einwirkung von Salzen auf die *Reactionsgeschwindigkeit schwacher Basen (Ammoniak)*, z. B. bei dem Verseifungsvorgange mit Estern, zurück auf die Verminderung des *Leitungsvermögens* dieser Basen durch jene Salze (Ammoniumsalze). Ist dies der Fall, so läßt sich auch mit Hülfe der entwickelten Hypothese jene Einwirkung berechnen, welche Berechnung an einem Beispiele im Original gegeben ist. Allgemein kann man sagen, daß die specifische Reactionsgeschwindigkeit (λ) dem Leitungsvermögen der einwirkenden Substanzen proportional ist, welche Thatsache in Rücksicht auf die in Rede stehende Hypothese folgendermaßen zu formuliren ist. Bei einem chemischen Vorgange, wo eine Basis oder Säure auf einen neutralen Körper (Aethylacetat) einwirkt, ist ceteris paribus die Reactionsgeschwindigkeit proportional der in jenen vorhandenen Menge von Hydroxyl oder auch Wasserstoff als *Ion*. Hiernach wäre mithin *Basen* oder *Säuren* Elektrolyte, welche durch den Gehalt ihrer Lösungen an OH resp. auch H allein als Ion charakterisirt sind. Da nun die GröÙe k für Kalilauge, die in 40 Liter 1 g-Molekül KOH enthält, bekannt ist ($k = 6,41$ bei 25°), so kann man daraus die specifische Reactionsgeschwindigkeit von *Ammoniak* bei Gegenwart von *Ammoniumsalzen* (Chlorammonium) mittelst der nach folgender Formel gefundenen λ -Werthe (bei 25°) berechnen: $40 \times 2150 = 40\lambda + 25\lambda (\lambda + 1,762 n \cdot \mu)$, welche Formel die Gleichgewichtsbedingung für die bei der Einwirkung von Ammoniumsalzen auf Ammoniak stattfindende Reaction vorstellt. In dieser Gleichung bedeutet λ das Leitungsvermögen n die Anzahl der Gramm-Moleküle von Chlorammonium in 40 Liter

die molekulare Leitfähigkeit des Chlorammoniums, während
 die sonstigen Zahlen die aus Kohlrausch's¹⁾ Messungen sich
 ergebenden relativen Werthe der Leitfähigkeit von Ammoniak
 oder Chlorammonium bedeuten. In folgender Tabelle sind
 die erhaltenen Werthe von k eingetragen und zwar nebst
 den (k_1) , welche aus nachstehender empirischer Gleichung
 (mit den Beobachtungen entspricht) abgeleitet wurden:

$$k_1 = 1 + \frac{39,02 \times 10^{-5}}{3,103 S - 0,07133 S^2} \cdot 400.$$

Hier ist S gleich der Salzmenge, ausgedrückt in $\frac{1}{400}$ -Gramm-
 äquivalent pro Liter, während die sonstigen Constanten diejenigen
 in der früher²⁾ gegebenen Gleichung (für k) sind. Die Tabelle ent-
 hält ausserdem die Werthe von λ und n . Die Werthe von k
 müssen, falls die Theorie sich als richtig erweist, gleich
 sein.

normales $(\text{NH}_4 + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + n/40$ -normales Chlorammon.

n	λ	$10^3 k$	$10^3 k_1$
0	57,8	177,0	156,1
0,05	26,0	79,8	61,6
0,1	15,3	46,9	38,7
0,2	8,22	25,2	22,6
0,3	5,57	17,1	16,2
0,4	4,24	13,0	12,7
0,5	3,42	10,5	10,6
0,6	2,87	8,8	9,2
0,7	2,54	7,8	8,1
0,8	2,19	6,7	7,3
0,9	1,95	6,0	6,7
1,0	1,76	5,4	6,2
2,0	0,91	2,8	3,3

¹⁾ Zitiert die JB. f. 1885, 271 ff. angezogene Abhandlung. — ²⁾ Arrhe-
 nius, JB. f. 1887, 20 f.

Aus vorstehenden Zahlen ergibt sich, dass freilich die ersten Werthe von k mit denjenigen von k_1 nicht gut harmoniren, dass indeß später, von $n = 0,3$ an, die Uebereinstimmung eine bessere ist, mitunter auch eine recht gute. — Da im Uebrigen bei großen Verdünnungen (wie hier in Anwendung gebracht) die verschiedenen Ammoniumsalze so gut wie völlig in ihre Ionen ($\text{NH}_4 + \text{X}$) gespalten werden, so ist die Menge der Ionen NH_4 , welche auf die molekulare Leitungsfähigkeit $= \lambda$ des Ammoniaks einwirken, nahezu unabhängig von der Natur des Salzes, vorausgesetzt, dass äquivalente Mengen von den verschiedenen Ammoniumsalzen verwendet wurden. Es wird also auch λ in der entsprechenden obigen Gleichung und mithin die *Reaktionsgeschwindigkeit* k bei kleinen Zusätzen von Neutralsalz unabhängig von der Natur dieses letzteren sein. Dieses Resultat geht auch aus den Versuchen hervor, welche von Ihm¹⁾ bereits angestellt wurden. Sind andererseits die Verdünnungen nicht so erheblich, so treten allerdings Verschiedenheiten in den Wirkungen der Salze auf, und zwar wirken in diesem Falle diejenigen dann am stärksten, welche am meisten dissociirt sind. Da dies für die Alkalisalze der einbasischen Säuren gegenüber denjenigen der zweibasischen (welche letzteren die beständigeren sind) zutrifft, so werden, wie auch experimentell gefunden²⁾, z. B. Sulfat und Oxalat des Ammoniaks gegenüber dessen Acetat eine kleinere erniedrigende Einwirkung besitzen. Setzt man ferner zu den reagirenden Körpern (z. B. nach obiger Tabelle Ammoniak und Essigsäure-Aethyläther) einen solchen hinzu, der nicht in merklicher Menge dissociirt ist (einen Nichtleiter), so wird die Dissociation (ebenfalls $= \lambda$, nach der Hypothese) des Ammoniaks dadurch nicht geändert werden, folglich ebensowenig seine Reaktionsgeschwindigkeit. Dies wurde bereits früher³⁾ dadurch constatirt, dass kleinen Mengen von Methylalkohol keinen Einfluss auf die Reaction von Essigsäure-Aethyläther mit Ammoniak ausüben. Zieht man endlich in Betracht, dass das Leitungsvermögen von starken Basen

1) JB. f. 1887, 20 f. — 2) Daselbst, S. 22. — 3) Siehe das Original d. JB. f. 1887, 20 ausgezogenen Abhandlung.

li-, Natron-, Baryhydrat) sehr wenig geändert wird, wenn die Concentration von $\frac{1}{40}$ auf $\frac{1}{20}$ steigt ¹⁾, so würde ein Zusatz einer äquivalenten Menge Neutralsalz eine so geringe Aenderung ihres Leitungsvermögens hervorrufen, daß sie kaum zu messen wäre.

Am Schlusse Seiner Abhandlung betonte dann Arrhenius noch besonders, daß die Eigenschaften der *verdünnten Lösungen* sich aus dem Gesichte Seiner und der einschlägigen, genannten Untersuchungen aus wesentlich zwei Principien sich ableiten lassen:

Uebereinstimmung zwischen dem verdünnten Zustande der Materie in Form von Gas oder Lösung (van't Hoff²⁾) und 2) dem Princip der elektrolytischen Dissociation (Arrhenius l. c.).

T. Sterry Hunt³⁾ erinnerte gegenüber Mendelejeff⁴⁾, welcher *Lösungen* allgemein als atomistische Verbindungen der betreffenden Körper mit den elementaren Bestandtheilen des Wassers ansieht, daß Er (Hunt) bereits im Jahre 1855⁵⁾ solche Ansichten äußert habe. Auch in Seinem Werke (*New Basis for chemistry*) finden diese Anschauungen niedergelegt u. s. w. Schließlich führte er auch mehrere (bekannte) Beispiele der Existenz bestimmter Hydrate in Lösung an (z. B. Natriumsulfat mit 10 resp. 7 Mol. Wasser), welche Seine resp. Mendelejeff's Theorien erhärten.

Bezüglich der von W. Durham⁶⁾ gegebenen Theorie der Lösung ist zwischen Diesem⁷⁾ und Sp. U. Pickering⁸⁾ eine Controverse geführt worden, worauf indess hier nicht näher eingegangen werden kann.

In einer zur „Kinetik der in Lösung befindlichen Körper“ betitelten Abhandlung von W. Nernst⁹⁾ wird zunächst eine Theorie der Diffusion entwickelt, und zwar auf Grund der van't Hoff'schen¹⁰⁾ Vorstellungen über die Analogie zwischen der Natur von Lösungen und Gasen. Da die freie Diffusion bei Lösungen gegenüber derjenigen bei Gasen sich mit außerordentlich größerer Langsamkeit vollzieht, so mußte vor Allem in Rechnung gezogen

¹⁾ Ostwald, in der JB. f. 1886, 267 angeführten Arbeit. — ²⁾ JB. f. 1887, 189. — ³⁾ Chem. News 58, 151. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 167. — ⁵⁾ JB. f. 1855, 268. — ⁶⁾ JB. f. 1887, 124. — ⁷⁾ Chem. News 57, 179 (Corresp.), 9 (Corresp.). — ⁸⁾ Daselbst, S. 220 (Corresp.). — ⁹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 613 bis 637. — ¹⁰⁾ JB. f. 1887, 189.

werden, daß der Reibungswiderstand, der dem Zusammenfließen der Moleküle in Lösung entgegentritt, ein sehr viel bedeutender sei, als die letzteren in Gasform vorfinden. Da die gegebenen theoretisch-mathematischen Entwicklungen im Rahmen dieses Berichtes nicht gebracht werden können, so seien hier kurz die Schlussgleichungen angegeben, welche die betreffenden Vorgänge charakterisiren. Für die Diffusion von *Nichtelectrolyten* ergab sich der Diffusionscoefficient (k) zu $k = (p_0 K) 8,64 \times 10^4$, wenn p den Druck in einem Raume bedeutet, welcher im Cubikcentimeter 2 g Wasserstoff oder 32 g Sauerstoff enthält; sowie K die Kraft, welche auf ein in Lösung befindliches Gramm-Molekül wirken muß, damit dasselbe sich mit der Geschwindigkeit 1 cm Sec. bewege. Unter der Annahme, daß das Boyle'sche (Mariotte'sche) Gesetz bei solchen Dichten noch zulässig wäre, ergibt sich p nach den Zahlen Regnault's bei 0° zu 22380 resp. 22320 atm. Nimmt man hieraus den Mittelwerth, so wird für jede Temperatur $p_0 = 22350 \times 1,033 (1 + 0,00367 t)$, demnach $= 23080 (1 + 0,00367 t)$ kg-Gew. cm² und entsprechend die Kraft $K = 1 k \cdot 1,99 \times 10^3 (1 + 0,00367 t)$ kg Gewicht. — Für die Diffusion von *Electrolyten* dagegen ergab sich: $k = 1,121 \times 10^{-4} \cdot 8,64 \cdot 10^4 p_0 [2uv(u+v)] = [uv(u+v)] \cdot 0,04768 \times 10^7$ [cm² Tag⁻¹]; worin u und v die resp. Geschwindigkeiten von Kation und Anion (welche durch die gleichen Kräfte erteilt werden) darstellen, sowie p_0 zwar die obige Bedeutung hat, jedoch ungerechnet für 18°. — Für die Aenderung des Diffusionscoefficienten mit der Temperatur zeigte sich Folgendes. Bezeichnet man mit u_0 resp. v_0 die betreffenden Ionengeschwindigkeiten bei 0°, mit α_u resp. α_v deren Temperaturcoefficienten, so ergibt sich für eine sehr verdünnte Salzlösung von *salpetersaurem Silber*, daß bei diesem die Hittorf'sche Ueberführungszahl n sehr wenig mit der Temperatur variirt und daß daher für enge Temperaturgrenzen bei diesem Salze gesetzt werden kann: $\alpha_u = \alpha_v = \alpha$. Für die Temperaturcoefficienten der Geschwindigkeiten der übrigen Ionen fand sich, daß dieselben bei folgenden Metallen resp. Radicalen folgende Werthe bei 18° betrugen: für K, Na, Li, NH₄, Cl, J, NO₃, CH₃-COO nahezu gleich, im Mittel = 0,022; für OH = 0,018; für H = 0,015.

In Ansehung der obigen Gleichung für k , worin p_0 als ein von der Temperatur abhängiges Glied vorkommt, muß noch bemerkt werden, daß der hierfür geltende Temperaturcoefficient für 0° bis 1° bekanntlich 0,00367 beträgt. Führt man aber die Temperatur $t' = 18^\circ$ ein, von wann an der Coefficient Gültigkeit besitzt, so erhält dieser den Werth 0,0034. Der Temperaturcoefficient der Diffusionsconstanten nimmt dadurch folgende Form an, in welcher dann natürlich von 18° an zu zählen ist:
$$\frac{(1 + \alpha_v t')(1 + \alpha_u t')}{(1 + \alpha t')}$$

+ 0,0034 t). Für *Salze* wird nunmehr mit hinreichender Genauigkeit: $k_t = k_{18} [1 + 0,026 (t - 18)]$, sowie für die *Säuren und Basen*: $k_t = k_{18} [1 + 0,024 (t - 18)]$, welche Gleichungen mit denen von de Heen¹⁾ (für 60°) aufgestellten, wenn sie für $t = 18^\circ$ umgerechnet wurden, eine recht gute Uebereinstimmung zeigten. Der absolute Diffusionscoefficient bei 18° würde mithin auch die oben gegebene Gleichung: $k = [uv/(u + v)] \cdot 0,04768 \times 10^9$ zum Ausdruck kommen. Die hiernach im Original verzeichneten theoretischen Diffusionscoefficienten für mehrere Säuren und anorganische Salze, sowie auch einige organische Salze zeigten mit den bereits von anderen Forschern²⁾ hierfür gefundenen Werten eine gute Uebereinstimmung. — Die an Obiges sich anschließenden Versuche der Diffusion von *Salzgemischen*³⁾ haben ein bestimmtes kinetisches Resultat nicht ergeben. Sodann machte Er noch darauf aufmerksam, daß bei der Diffusion von *Elektrolyten* Kräfte elektrischen Ursprungs, welche ihre Entziehung elektrostatischen Ladungen längs des Diffusionscylinders verhindern und die nach dem Coulomb'schen Gesetze wirken, eine wesentliche Rolle spielen.

Derselbe⁴⁾ hat in Gemeinschaft mit M. Loeb eine Fortsetzung obiger Arbeit geliefert und sich darin speciell mit den *Leberführungszahlen*⁵⁾ und dem *Leitvermögen* von *Silbersalzen*

1) JB. f. 1884, 145 f. — 2) Siehe Schuhmeister, JB. f. 1880, 68 f.; Wroblewski, JB. f. 1881, 73 ff.; Scheffer, JB. f. 1882, 88 ff.; f. 1883, 6 f.; de Heen, JB. f. 1884, 145 f. — 3) Vgl. Marignac, JB. f. 1874, ff. — 4) Zeitschr. phys. Chem. 2, 918 bis 963. — 5) Hittorf, JB. f. 53, 279; f. 1856, 234 ff.; f. 1858, 27; f. 1859, 39.

befahst. Sie prüften hauptsächlich die Ansichten von Kohlrausch¹⁾ über das Leitungsvermögen von Metallsalzen in verdünnten *Lösungen*, und zwar an der Hand der Arbeiten von Arrhenius²⁾ über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe resp. des von Diesem eingeführten „Activitätscoefficienten“, wonach die Elektrizitätsleitung nur von den „activen“ Molekülen übernommen wird und jener Coefficient das Verhältniß der leitenden zu den insgesamt vorhandenen Molekülen vorstellt. Der zur Bestimmung der Ueberführungszahl dienende *Apparat* ist im Original eingehend beschrieben, sowie durch Zeichnung erläutert; zur Bestimmung des überführten Silbers diente Titration mit Rhodanammonium (¹/₁₀₀-normal), während das gleichzeitig ausgeschiedene Silber nicht durch ein Silbervoltameter, sondern (der sehr geringen Menge wegen) durch Messung der Elektrizitätsmenge bestimmt wurde, welche während der Elektrolyse den Apparat durchfloß; welches mit Hülfe der Einschaltung eines Rheostaten geschah, an dessen Enden sich ein Nebenschloß, welcher ein Galvanometer mit directer Ablesung sowie ein Clark-Element enthielt. Diese Messung wurde alle zehn Minuten durchgeführt. Es ergab sich nun, daß, wenn Widerstandskasten und Element eine Temperatur von 18° besaßen, die ausgeschiedene Silbermenge f sich aus der Formel $f = 96,29 \cdot z \cdot w$ berechnen ließe, wenn z die Zeitdauer der Elektrolyse in Minuten und w den berechneten Widerstand vorstellt, der, wenn während dieser Zeit die gleiche Elektrizitätsmenge im constanten Strome den Apparat durchflossen hätte, hätte eingeschaltet werden müssen, um das Galvanometer stromlos zu machen. War die Temperatur von Element und Kasten eine andere als 18°, also $= t$, so mußte obige Zahl mit $1 - 0,0012 (t - 18)$ multiplicirt werden (der Coefficient 0,0012 setzt sich aus dem des Elements $= - 0,0005$ und dem des Kastens $= + 0,0004$ zusammen). Als Stromquelle dienten 38 Leclanché-Elemente, deren elektromotorische Kraft zusammen etwa 40 Volt. betrug und welche einen inneren Widerstand

¹⁾ JB. f. 1879, 137 ff.; f. 1885, 271 f. — ²⁾ JB. f. 1887, 265 f., siehe auch daselbst, S. 152 ff.

von etwa 120 Ohm besaßen. Zur Untersuchung kamen *Silbernitrat*, ferner die *Silbersalze* der *Chlorsäure*, *Ueberchlorsäure*, *Aetherschwefelsäure*, *Naphtalin-*, *Benzol-*, *Pseudocumolsulfosäure* sowie der *Essigsäure*, welche letztere aus den freien Säuren mittelst Silbercyd gewonnen wurden; sodann *dithionsaures Silber* (aus Baryum-dithionat mit Silbersulfat) und *Kieselfluorsilber*, letzteres aus Kieselfluorwasserstoff bereitet, mittelst Eintragen von soviel Silbercyd, als es aufzulösen vermochte, danach Zusatz von Barytwasser in kleinen Ueberschuß. — Bei der Ausführung der Versuche ergab es sich der Brauchbarkeit derselben gemäß heraus, daß, nach Beendigung der Elektrolyse (von Silbernitrat) die gesamte Lösung in vier Schichten getheilt wurde, die zwei mittleren Schichten einen unveränderten Gehalt an Silber zeigten; ferner erwies sich die Gesamtmenge des gefundenen mit der der Lösung von vornherein vorhandenen Menge Silbers so gut als identisch. Als erstes Resultat ergab sich nun, daß, wie schon Littorff (l. c.) bei Silbernitrat fand, die *Ueberführungszahl* n in dem Falle vom Gehalte der untersuchten Silbersalze unabhängig ist, in welchem der *Molekulargehalt* ihrer Lösung (Grammäquivalente pro Liter) unter 0,3 resp. genauer 0,025 bis 0,01 beträgt. Was ferner die Gesetzmäßigkeit von Kohlrausch (l. c.) betrifft, so ergab sich Folgendes. Nach Diesem ist das Leitungsvermögen λ gleich der Summe der Beweglichkeiten des Anions v und des Kations u ; die Ueberführungszahl eines Ions ist das Verhältniß der Beweglichkeit desselben zu der Summe der Beweglichkeiten beider Ionen. Stellt mithin n die Ueberführungszahl des Anions und somit $1 - n$ diejenige für das Kation vor, so hat man: $\lambda = u + v$; $n = v/(u + v)$ und $1 - n = u/(u + v)$. Es stellte sich nun demgemäß heraus, daß die sogenannte molekulare Beweglichkeit des *Silberions*, nämlich das Product aus dem Grenzwert des Leitungsvermögens, multiplicirt mit der Ueberführungszahl des Kations ($= 1 - n$), bei den verschiedenen Silbersalzen als constant oder doch nahezu constant betrachtet werden kann, nämlich im Mittel zu $\lambda \cdot (1 - n) = 591 \times 10^{-6}$ bei 25°. Folgende Tabelle, welche neben der Geschwindigkeit des Silberions die *Ionengeschwindigkeiten* der betreffenden Säureradi-

cale enthält. zeigt ferner die Abhängigkeit dieser Geschwindigkeiten von der Temperatur. Unter I sind die Ionengeschwindigkeiten bei 25°, unter II dieselben Größen bei 0°, unter III endlich die Temperaturcoefficienten α zwischen 25 und 0° gegeben, letztere berechnet nach der Formel $v = v_{25} [1 + \alpha (t - 25)]$.

	$O_3SC_6H_{11}$	$O_3SC_6H_5$	$O_2C_2H_3$	$O_4SC_2H_5$	$O_3SC_{10}H_7$	ClO_3	Ag	ClO_4	NO_3
I	248	318	361	368	369	587	591	621	642
II	118	156	183	—	180	322	316	347	364
III	210	203	197	—	198	181	186	177	176

Es lehrt also diese Tabelle, dass mit zunehmender Beweglichkeit der Ionen der Temperaturefficient abnimmt. Die unter I geführten berechneten Geschwindigkeiten sind sodann in der stehenden Tabelle mit den beobachteten Zahlen verglichen, welcher Vergleich sehr geringe Differenzen ergab.

Salze	λ beob.	λ berech.	Differenz	n beob.	n berech.	Differ.
$AgO_3SC_6H_{11}$	842	839	— 3	0,293	0,295	+ 0
$AgO_3SC_6H_5$	913	909	— 4	0,347	0,350	+ 0
$AgO_2C_2H_3$	956	952	— 4	0,376	0,379	+ 0
$AgO_4SC_2H_5$	956	959	+ 3	0,385	0,384	— 0
$AgO_3SC_{10}H_7$	958	960	+ 2	0,386	0,384	— 0
$AgClO_3$	1172	1178	+ 6	0,501	0,499	— 0
$AgClO_4$	1208	1212	+ 4	0,514	0,512	— 0
$AgNO_3$	1242	1240	— 2	0,523	0,524	+ 0

Für die einwerthigen Ionen OH und H fanden sich ausser den Geschwindigkeiten (I) gleich 187 (OH) resp. 350 (H), letztere Größen multiplicirt mit 10^{-6} , sowie die Temperaturefficienten (III) $OH = 159 \times 10^{-4}$ resp. $H = 137 \times 10^{-4}$.

R. Reyher¹⁾ hat nach dem Vorgange von Arrhenius²⁾, wie nach dessen Methode resp. mittelst dessen Apparat die innere Reibung (η) wässriger Lösungen sowohl für eine Reihe anorganischen als organischen Verbindungen untersucht. Zur Bestimmung der Ausfluß- resp. Durchflußzeit diente ein Chronoskop; allgemein fand sich durch die Beobachtung an folgenden Stoffen das Ergebniss von Arrhenius (l. c.) bestätigt, nach η bei Nichtelektrolyten dargestellt werden kann durch die Exponentialformel $\eta_x = A^x$, wenn x die Menge des gelösten Körpers in Grammäquivalenten pro Liter bedeutet, und zwar in $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{8}$ -Normallösung, d. h. $x = \frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{8}$ gesetzt. Die Körper sind: Ameisensäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Milchsäure; ferner Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoffsäure, Chlorsäure, Salpetersäure, Orthophosphorsäure, Arsensäure; sowie folgende Salze: salzsaures Natrium, buttersaures Natrium, milchsaures Natrium, chlornatrium, bromnatrium, chlorsaures Natrium und orthophosphorsaures Natrium. Die sämtlichen übrigen von ihm untersuchten Verbindungen zeigten in $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{8}$ -Normallösung eine gute Uebereinstimmung mit obiger Forderung. Folgende Tabelle enthält sämtliche untersuchte Lösungen, nur mit Ausnahme derjenigen von Isovaleriansäure, deren Normallösung nicht untersucht wurde und welche gab: für $\frac{1}{4}$ -normal $\eta = 1,0750$; sowie $\frac{1}{2}$ -normal $\eta = 1,0375$ (η ber. = 1,0368). Die Werthe unter η r. sind diejenigen nach der obigen Exponentialformel; diejenigen unter A sind a) mit Zuhülfenahme der für die Normallösung beobachteten Reibungcoefficienten, b) ohne Hülfe dieses Werthes berechnet worden. η für Wasser wurde = 1 gesetzt:

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 744 bis 757. — ²⁾ JB. f. 1887, 152 ff.

Säuren				Salze					
	η	η ber.	A a)	A b)		η	η ber.	A a)	A b)
Ameisensäure	1,0312	—	1,0334	1,0358	Ameisens. Natrium . .	1,2009	1,1983	1,2021	1,1967
Essigsäure	1,1131	1,1228	1,1196	1,1270	Essigs. Natrium . . .	1,3915	—	1,3954	1,3998
Propionsäure	1,1968	1,2080	1,2032	1,2101	Propions. Natrium . .	1,5380	1,5257	1,5333	1,5280
Buttersäure	1,2803	—	1,2799	1,2794	Butters. Natrium . . .	1,6773	—	1,6739	1,6701
Isobuttersäure	1,2728	—	1,2767	1,2810	Isobutters. Natrium . .	1,6845	1,6831	1,6913	1,6902
Milchsäure	1,2499	—	1,2536	1,2612	Milchs. Natrium . . .	1,4988	—	1,4915	1,4931
					Isovalerians. Natrium .	—	1,7770	—	1,7870
					Isocaprois. Natrium .	—	1,8961	—	1,8895
					Benzoes. Natrium . . .	1,6498	1,6352	1,6425	1,6342
					Salicyls. Natrium . . .	1,5992	1,4960	1,5157	1,4902
					m-Nitrobenzoës. Natrium	1,7058	1,6525	1,6816	1,6544
Salzsäure	1,0671	—	1,0684	1,0699	Chlornatrium	1,0979	—	1,0979	1,0986
Bromwasserstoff . . .	1,0320	—	1,0347	1,0378	Bromnatrium	1,0639	—	1,0627	1,0612
Chlorsäure	1,0520	—	1,0526	1,0532	Chlors. Natrium	1,0901	—	1,0896	1,0880
Salpetersäure	1,0266	—	1,0246	1,0223	Salpeters. Natrium . . .	1,0655	1,0524	1,0593	1,0522
Ueberschlorsäure . . .	1,0118	1,0065	1,0141	1,0023	Ueberschlors. Natrium .	1,0462	1,0369	1,0411	1,0354
Orthophosphorsäure .	1,2871	—	1,2860	1,2848	Mononatriumphosphat .	1,4577	—	1,4820	1,4756
Orthoarsensäure . . .	1,2707	—	1,2707	1,2707	Mononatriumarseniat .	1,5108	1,4946	1,4801	1,4942

Bestimmte, allgemeine Folgerungen in Bezug auf stöchiometrische Regeln lassen sich aus den Werthen für A nicht ziehen, obschon doch ein allgemeines Wachsen dieser Gröfse mit wachsendem H , sowohl bei den organischen Säuren als auch deren entsprechenden Natronsalzen constatiren läfst. Einer verlangsamten Abnahme der *inneren Reibung* entspricht ferner eine verlangsamte Abnahme des *Leitungsvermögens*. Den Salzen, die eine gleiche innere Reibung besitzen, kommen nicht minder fast gleiche Werthe für ihr Leitungsvermögen zu. Starke (anorganische) Säuren ferner, welche eine geringe innere Reibung aufweisen, sind im Gegentheil ausgezeichnete Elektrizitätsleiter, während umgekehrt schwache (organische) Säuren (auch Phosphor- und Arsensäure) bei sehr bedeutender innerer Reibung schlechte Leiter sind. Beim Vergleich der Gröfse η für die Säuren mit derjenigen für die entsprechenden Natronsalze findet man, dafs durch Substitution von H durch Na ausnahmslos die Reibung vergröfsert wird. Während jedoch durch eine solche Substitution die innere Reibung der Fettsäuren, von Phosphor- und Arsensäure um einen entschieden gröfsen, dabei aber bedeutenden Betrag steigt, wird bei denjenigen der starken Mineralsäuren nur um einen geringen, aber konstanten Betrag vergröfsert. Dies erklärte Er mit Hilfe der Associationshypothese (für Lösungen) von Arrhenius¹⁾, wonach sowohl die starken Säuren als die Salze sämtlicher (starker und schwacher) Säuren in wässriger Lösung fast vollständig in freie Ionen dissociirt sind, während die schwachen Säuren fast so gut wie keine Dissociation erleiden. Hiernach würden also die freien Ionen bei den starken Säuren oder Salzen durch einen Substitutionsvorgang nicht vermehrt, jedoch die Reibung durch vergröfsert, während umgekehrt bei den schwachen Säuren durch die Salzbildung sowohl eine Vermehrung der Ionen als auch eine Vergröfserung, und zwar eine bedeutende, der Reibung eintritt. — Beim Vergleich der Reibungscoefficienten untereinander ergab sich endlich: a) dafs die innere Reibung vergröfsert wird: bei den Säuren durch Substitution von H durch

¹⁾ JB. f. 1887. 154 f.

CH_3 und OH , bei den Salzen durch Substitution von H durch CH_3 und NO_2 ; ferner b) daß diese Reibung verringert wird bei den Salzen durch Substitution von H durch OH .

E. Klupathy¹⁾ bestimmte auf Grund der von Eötvös ausgearbeiteten Methode die *Oberflächenspannung wässeriger Salzlösungen*, und zwar, da es sich herausstellte, daß an freier Luft nur schwankende Werthe auftraten, untersuchte Er die Lösungen in zugeschmolzenen Glaskugeln. Er erhielt derart kurz nach dem Zusammenschütteln einen Minimalwerth der Oberflächenspannung, der allmählich ansteigt, um sich einem Maximum zu nähern, welches letztere aber stets kleiner bleibt, als der Betrag für die Oberflächenspannung des Wassers. Dies wird aus folgenden Beispielen für *Chlornatrium*-, *Chlorzink*- und Lösungen von *schwefelsaurem Zink* ersehen (in der Tabelle bedeutet a^2 die Oberflächenspannung):

Lösung	Dichte bei 20°	a^2 min.	a^2 maxim.
Chlornatrium-	1,050	9,90	14,00
	1,100	8,27	12,86
	1,150	6,58	11,60
	1,200	5,98	11,40
Zinksulfat-	1,153	10,80	13,10
Chlorzink-	1,210	9,58	13,20

Für Wasser ist $a^2 = 14,80$. Dieses Verhalten der Salzlösungen rührt nach Ihm von einer zwischen denselben und ihrem gesättigten Dampf bestehenden Wasserschicht her und fand Er dies bezüglich bei einschlägigen Versuchen mit einer Chlornatriumlösung, daß Druck und Temperaturverhältnisse, welche die Condensation von Dampf auf der Oberfläche begünstigen, auch die Capillariitätsconstante vergrößern. In einer luftleeren Kugel gehen mit Verdampfung und Condensation so rasch vor sich, daß schon gleich nach dem Umschütteln das Maximum der Spannung wieder erreicht ist. Wird in dem gleichen Gefäße gleichzeitig eine convexe und concave Oberfläche der Salzlösung erzeugt, so condensirt sich auf dieser Wasserdampf unter Wachsen der Capil-

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 750. — ²⁾ JB. f. 1886, 81 f.

laritätsconstante, während auf jener die letztere durch Verdampfung abnimmt. Als richtiger Werth für die Oberflächenspannung (σ^2) einer Salzlösung muß der kleinste, unmittelbar nach dem Zusammenschütteln vorhandene, gelten.

J. H. Pollok¹⁾ hat nach folgender Formel die Contraction berechnet, welche das Volumen einer Salzlösung gegenüber demjenigen der Summe der Volumina ihrer Bestandtheile zeigt: $C = A a + B b - [(A + B)/r]$; in derselben bezeichnen: C die Contraction in Cubikcentimetern, A die Menge Substanz in Grammen, B diejenige des Wassers in Grammen, sowie a , b und r die entsprechenden specifischen Gewichte der Substanz, des Wassers und der resultirenden Lösung, sämmtlich bezogen auf 1. Bezeichnet man ferner mit y die Contraction in Cubikcentimetern, mit x die Anzahl der hinzugefügten Gramme Wasser, so läßt sich schreiben: $y = b - [c/(a + x)]$. Für folgende Salze wurden sodann folgende Daten gefunden: Schwefelsaures Magnesium $a = 1,429$, $b = 0,374$, $c = 0,500$; Chlormagnesium $a = 1,645$, $b = 0,290$, $c = 0,408$; Chlorcalcium $a = 1,857$, $b = 0,240$, $c = 0,391$; Kohlensaures Kalium $a = 1,644$; $b = 0,374$; $c = 0,501$.

Eine sehr ausgedehnte Untersuchung von G. J. W. Bremer²⁾ über Dichte und Wärmeausdehnung von Salzlösungen, welche sich an eine frühere Arbeit Desselben¹⁾ anschließt, kann hier nur in ihren wesentlichsten Resultaten mitgetheilt werden. Als Untersuchungsapparat für die Dichtebestimmung kam diesmal nicht das früher (l. c.) beschriebene Tensimeter, sondern entweder ein mit Capillarrohr versehener Kolben oder ein Dilatometer zur Verwendung, letzteres dann, wenn bei niedrigeren Temperaturen als denjenigen des Untersuchungsraumes gemessen werden sollte. Das Dilatometer bestand im Uebrigen aus einem Gefäß von 6 ccm Inhalt mit eingeschliffenem, hohlem Stopfen, der zu einem mit Millimetertheilung versehenen Rohr ausläuft, welches letztere wiederum zu einem Trichter sich erweitert, der mit einem eingeschliffenen Stopfen zu verschließen ist. Um das Volumen des

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 168. — ²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 268 (1888). — ³⁾ JB. f. 1887, 116 f.

Inhalts festzustellen, wird eine gewogene Menge Lösung eingegeben, sodann die Flasche mit dem Rohr in Wasser von der Temperatur der Umgebung gestellt, die Höhe der Flüssigkeitssäule im Rohr abgelesen und nach der Ausleerung und Abtrocknen Flasche und Rohr zurückgewogen. Sodann kann durch Abkühlung die Verminderung des Volumens festgestellt, resp. die Dichte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Was die zunächst zur Untersuchung kommenden *Chlorcalciumlösungen* betrifft, so wurden sieben Lösungen verschiedener Concentration bei Temperaturen von etwa 15° bis hinauf zu 99 bis 100° untersucht; einige davon auch bei 0° resp. — 6°. Andererseits wurde auch die Dichte d berechnet nach der Formel: $d = d_0 (1 - at - bt^2)$, und wurden die Constanten a und b dieser Gleichung festgestellt, letzteres nach der Methode der kleinsten Quadrate. Folgende Tabelle giebt die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werthe für d_0 , sowie die berechneten Constanten a und b ; zu bemerken ist, daß die Dichte des Chlorcalciums selbst 1,695 beträgt:

Nr. der Lösungen	$c =$ Gewicht (g) von CaCl_2 in 100g Wasser	b	a	d_0
1	4,4295	0,000003301	0,0001126	1,03619
2	7,4966	0,000002727	0,0001649	1,06948
2 a	7,4913	0,000002697	0,0001672	1,06036
3	11,8658	0,000002092	0,0002231	1,09085
4	13,6023	0,000001751	0,0002480	1,10704
5	20,9280	0,000001218	0,0003125	1,15373
6	28,5534	0,000000961	0,0003262	1,20597
7	31,5326	0,000000871	0,0003426	1,22006

Die Größen a und b sind übrigens nicht völlig constant; sie sind es jedoch innerhalb von Temperaturgrenzen, die um so weiter sind, je concentrirter die betreffende Lösung ist. — Was im Uebrigen die Berechnung von d_0 betrifft, so ist diese GröÙe offenbar eine Function der Concentration. Bezeichnet p das Gewicht des Chlorcalciums, welches in q g Wasser aufgelöst ist,

· eintretende Contraction und d' die Dichte des Salzes, so
 an zunächst: $d = q[p + q]/[q + p/d' - r]^1)$, welche Gleichung
 die Form annimmt: $d_0 = (p + q)/(\alpha p + \beta)$. Aus den
 echnungen ist sodann abzuleiten, daß $\alpha = 0,61393$ und
 19,7144 ist. Man gelangt hierdurch zu folgenden Zahlen
 echneten Dichte d_0 , welche in der nachstehenden Tabelle
 efundenen für d_0 an die Seite gestellt sind:

ir en	p Ca Cl ₂	p CaCl ₂ · 6 H ₂ O	d_0 beobachtet	d_0 berechnet	Differenz
	4,4295	9,1329	1,0362	1,0362	0
	7,4966	15,9543	1,0595	1,0584	+ 0,0011
	7,4913	15,9421	1,0603	1,0588	0,0015
	11,8658	24,4665	1,0908	1,0906	0,0002
	13,6023	30,9305	1,1070	1,1030	0,0040
	20,9280	51,8478	1,1537	1,1543	— 0,0006
	28,5534	78,0065	1,2060	1,2060	0
	31,5326	89,7480	1,2201	1,2257	— 0,0056

nun also die Dichte der Lösungen abhängig ist von der
 atration, so läßt sich auch d_0 darstellen durch die Gleichung:
 $1 + \alpha p + \beta p^2$ und man kann dann für p sowohl das Ge-
 des wasserfreien als auch des krystallisirten Chlorcalciums
 · 6 H₂O) in 100 g Wasser einsetzen; man erhält dann
 e Constanten α resp. β die Größen: $\alpha = 0,008365$ und
 - 0,00004397 (für Ca Cl₂ in 100 g Wasser) resp. $\alpha = 0,004064$
 $= - 0,00001875$ (für CaCl₂ · 6 H₂O in 100 g Wasser). —
 erechnung des *Ausdehnungscoefficienten* a der Chlorcalcium-
 en diene die Gleichung: $a = c + xp + yp^2$; die Werthe
 Constanten (c , x und y) sind: $c = 0,00002612$ für $p =$ dem
 ht CaCl₂ in 100 Wasser resp. 0,00003973 für $p =$ dem
 hte von CaCl₂ · 6 H₂O; $x = 2,107 \times 10^{-5}$ resp. $8,501 \times 10^{-6}$;

Ueber die Contraction vgl. Thomsen, Thermochemische Unter-
 gen 3, 14.

$y = -3,501 \times 10^{-7}$ resp. $-5,712 \times 10^{-8}$. Da der von y negativ ist, so erreicht der Coefficient α den Maximum für $p = x/2y$, und zwar dann, wenn p entweder 30,1 g oder 74,4 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ beträgt. Die folgende Tabelle die betreffenden Werthe der Beobachtung und der Rechnung hinzugefügt sind noch die Zahlen für $p =$ dem Gewicht in 100 Lösung, zu welchen die Constanten: $c = 0,000$ $x = 2,543 \times 10^{-5}$ und $y = -4,884 \times 10^{-7}$ gehören:

Nr.	1 $p =$ Gew. v. CaCl_2 in 100 Wasser	2 $p =$ Gew. v. CaCl_2 in 100 Lösung	3 $p =$ Gew. v. CaCl_2 $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	α berechn.	α 1	α 2
1	4,4295	4,2416	9,1929	0,0001126	0,0001126	0,0001126
2 a	7,4913	6,9692	15,9421	0,0001672	0,0001643	0,0001670
2	7,4966	6,9738	15,9543	0,0001649	0,0001644	0,0001671
3	11,9658	10,6072	26,4665	0,0002291	0,0002269	0,0002283
4	13,6023	11,9736	30,9305	0,0002480	0,0002480	0,0002480
5	20,9280	17,9062	51,8478	0,0003125	0,0003139	0,0003074
6	28,5534	22,2113	78,0065	0,0003262	0,0003424	0,0003374
7	31,5326	23,9732	89,7480	0,0003425	0,0003425	0,0003425

Der Ausdehnungscoefficient b ist wie α eine Function wodurch man die Gleichung hat: $b = c - \xi p - \eta p^2$, Constanten sich ergaben: $c = 0,000004316$, $\xi = 2,489 \times 10^{-9}$ für $p =$ dem Gewicht CaCl_2 in 100 g V $c = 0,000004478$, $\xi = 3,049 \times 10^{-7}$, $\eta = -6,443 \times 10^{-10}$ für $p =$ dem Gewicht CaCl_2 in 100 g Lösung; $c = 0,0000$ $\xi = 9,901 \times 10^{-8}$, $\eta = -6,965 \times 10^{-10}$ für $p =$ dem G von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Analog dem Werthe von α giebt b ein mum für $p = \xi/2\eta$. Drückt p das Gewicht von CaCl_2 in Wasser aus, so wird der Minimalwerth von b erreicht für 28,1 g; bezeichnet er das Gewicht CaCl_2 in 100 g Lösung, derselbe für $p = 23,7$ g erreicht; wird endlich durch p d wicht von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formulirt, so erhält man densell

$p = 71$ g. Folgende Tabelle giebt die betreffenden Versuchsdaten nebst den berechneten Werthen von b :

1 Gew. CaCl ₂ in 100 Wasser	2 p = Gew. v. CaCl ₂ in 100 Lösung	3 p = Gew. v. CaCl ₂ .6 H ₂ O	b beobachtet	b 1	b 2	b 3
4,4205	4,2416	9,1399	$3,301 \times 10^{-6}$	$3,301 \times 10^{-6}$	$3,301 \times 10^{-6}$	$3,301 \times 10^{-6}$
7,4913	6,9692	15,9421	2,697	"	2,701	"
7,4996	6,9738	15,9543	2,727	"	2,702	"
11,9658	10,6072	26,4665	2,092	"	1,987	"
11,9725	11,9736	30,9305	1,751	"	1,751	"
17,3028	17,3062	51,8478	1,218	"	1,048	"
22,5534	22,2113	78,0065	0,961	"	0,820	"
23,9726	23,9732	89,7480	0,871	"	0,871	"

Aus diesen, zusammengehalten mit den Zahlen der vorhergehenden Tabelle, geht mithin hervor, dass, während der Ausdehnungscoefficient a mit der Concentration wächst, b im Gegentheil mit derselben abnimmt. Es lässt sich hierdurch folgern, dass die Ausdehnung einer Chlorealciumlösung um so regelmässiger ist, je concentrirter sie ist. Vergleicht man die Ausdehnung gleicher Volumina der zwei Lösungen verschiedener Concentration, und zwar bei 0° anfangend, so erkennt man, dass die concentrirtere sich zu Anfang zwar am raschesten ausdehnt, dass aber die so entstehende Differenz sich allmählich ausgleicht, bis endlich die verdünntere Lösung im Gegentheil das grösste Ausdehnungsvermögen besitzt. Die Ausdehnungscurven der Chlorealciumlösungen verschiedener Concentration schneiden sich daher, und es scheint, dass alle Curven, welche diese Ausdehnung repräsentieren, sich im gleichen Punkte schneiden. Diese letztere wird bestimmt durch die Gleichung: $V_0(1 - at - bt^2) = V_0(1 - a't - b't^2)$, woraus sich die betreffende Temperatur berechnet zu $t = (a' - a) / (b - b')$. Sucht man hiernach diese Temperatur auf, und zwar sämtlicher Lösungen im Vergleich zur Lösung 1, so findet man, wie nachstehend erwiesen, in der That fast die nämliche Temperatur (im Mittel 92°):

Nr. der Lösung, verglichen mit 1.	2a	2	3	4	5	6	7
$t = \frac{a' - a}{b - b'}$	90,4°	91,1°	91,4°	87,4°	96,0°	91,3°	94,4°

Die geringste Wärmeausdehnung sämtlicher Chlorcalciumlösungen wäre demzufolge in der Nähe von 92° zu suchen. Folgende Tabelle enthält die nach den Versuchen berechneten Volumina der obigen Lösungen verschiedener Concentration von 0 bis zu 10 Graden, wobei die eben berührte Gesetzmäßigkeit leidlich gut hervortritt; die in Klammer gesetzten Größen sind durch Extrapolation erhalten:

Volumina von Chlorcalciumlösungen.

t°	Lösung 1 4,4295 CaCl ₂	Lösung 2 7,4966 CaCl ₂	Lösung 3 11,8058 CaCl ₂	Lösung 4 13,8423 CaCl ₂	Lösung 5 20,928 CaCl ₂	Lösung 6 28,5534 CaCl ₂	Lösung 7 31,5026 CaCl ₂
0	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)	1,00000	1,00000
10	(1,00146)	(1,00192)	(1,00245)	(1,00266)	1,00326	1,00337	(1,00342)
20	1,00353	(1,00441)	1,00533	1,00569	1,00678	1,00696	1,00725
30	1,00639	1,00745	1,00864	1,00910	1,01058	1,01076	1,01117
40	1,00928	1,01108	1,01242	1,01288	1,01466	1,01481	1,01532
50	1,01408	1,01529	1,01665	1,01707	1,01902	1,01906	1,01968
60	1,01899	1,02010	1,02136	1,02164	1,02368	1,02353	1,02426
70	(1,02465)	(1,02554)	1,02656	1,02656	1,02864	1,02832	(1,02846)
80	(1,03110)	(1,03161)	(1,03225)	1,03204	1,03390	1,03332	(1,03310)
90	(1,03828)	(1,03835)	(1,03844)	1,03788	1,03949	1,03858	(1,03938)
100	1,04632	(1,04576)	(1,04518)	1,04418	1,04540	1,04409	(1,04425)

Neben den Chlorcalcium- wurden auch noch Lösungen von *Natriumcarbonat* untersucht, dessen specifisches Gewicht im reinen und wasserfreien Zustande sich zu 2,607 ergab. Es kamen vier Lösungen zur Verwendung und zwar bei Temperaturen von 18° bis zu etwa 70°. Obschon bei 36° die Löslichkeit dieses Salzes einen Maximalwerth erreicht, so wurde dennoch nicht, im Gegen-

satz zu den Beobachtungen von Nicol¹⁾ am Natriumsulfat, bei dieser Temperatur eine wesentliche Aenderung des Ausdehnungscoefficienten bemerkt. In folgender Tabelle sind zunächst die Constanten der Gleichung für $d = d_0 (1 - at - bt^2)$ angegeben, nebst den Daten für d_0 , bezogen auf Lösungen verschiedener Concentration:

Nr.	$c =$ Gewicht von Na_2CO_3 in 100 g Wasser	b	a	d_0
1	3,2430	0,000002797	0,0001766	1,03551
2	4,8122	0,000002578	0,0002046	1,05171
3	7,4587	0,000002306	0,0002342	1,07677
4	10,1400	0,000002041	0,0002732	1,11192

In analoger Weise, wie oben für Chlorcalcium angegeben, wurde auch für Natriumcarbonat die Dichte d_0 berechnet nach der Gleichung: $d_0 = (p + q)/(\alpha p + \beta)$, in welcher $\alpha = 0,0316$ und $\beta = 99,8055$ zu setzen ist und p wie q die obige Bedeutung haben. Es zeigte sich dadurch, daß die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Dichten bei 0° einfach proportional sind den in 100 Thln. Wasser aufgelösten Mengen Salz. Man kann also schreiben: $d_0 = 1 + \alpha p$; mithin $\alpha = (d^0 - 1)/p$; und ergab sich dadurch der Werth von α im Mittel zu $\alpha = 0,01076$. Folgende Tabelle enthält die derart berechneten Werthe von d_0 , zusammengestellt mit den oben gefundenen:

Nr.	p	d_0 beobachtet	d_0 berechnet	Differenz
1	3,2430	1,0355	1,0349	+ 0,0006
2	4,8122	1,0517	1,0518	— 0,0001
3	7,4587	1,0768	1,0803	— 0,0035
4	10,1400	1,1119	1,1091	+ 0,0028

¹⁾ JB. f. 1882, 76.

Der Ausdehnungskoeffizient a berechnet sich nach der Gleichung $a = c + xp$, in welcher $c = 0,00012415$, $x = 0,000015$ und p = dem Gewichte Natriumcarbonat in 100 g Wasser ist, zufolge ergab sich:

Nr.	p	a beobachtet	a berechnet	Differenz
1	3,2430	0,0001766	0,0001737	+ 0,0000029
2	4,8122	0,0002046	0,0001977	+ 0,0000069
3	7,4587	0,0002342	0,0002381	- 0,0000039
4	10,1400	0,0002732	0,0002791	- 0,0000059

Für den Ausdehnungskoeffizienten b hat man die Gleichung $b = c - \xi p$ mit den Constanten: $c = 0,000003212$ und $\xi = 0,0000001219$:

Nr.	p	b beobachtet	b berechnet	Differenz
1	3,2430	0,000002797	0,000002817	- 0,000000020
2	4,8122	0,000002578	0,000002625	- 0,000000047
3	7,4587	0,000002306	0,000002303	+ 0,000000003
4	10,1400	0,000002041	0,000001976	+ 0,000000065

Aus diesen Daten geht mithin hervor, daß der Ausdehnungskoeffizient a proportional der Concentration der Lösung, während b umgekehrt bei wachsender Concentration abnimmt, es führt dieses Verhalten daher zu dem gleichen, oben bei Chlorcalciumlösungen vermerkten Resultat, daß die Punkte, welche die Wärmeausdehnung der Lösungen des Natriumcarbonats repräsentiren, fast den gleichen Schnittpunkt b betreffen, diese betreffenden, den Schnittpunkt repräsentirenden Temperaturen sind, verglichen mit Lösung 1): $127,8^\circ$ (für Lösung 2) $117,3^\circ$ (für 3) und $127,7^\circ$ (für 4), also im Mittel $t = (a' - a)/(b - b')$. Die hiernach resp. den einschlägigen Versuchsdaten berechneten Volumina, welche die Lösung

steigend von 10 zu 10 Graden einnehmen, giebt die folgende Tabelle wieder:

Volumina von Natriumcarbonatlösungen.

	Lösung 1 3,243 Na_2CO_3	Lösung 2 4,8122 Na_2CO_3	Lösung 3 7,4687 Na_2CO_3	Lösung 4 10,1400 Na_2CO_3
0	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)
10	(1,00205)	1,00231	(1,00258)	(1,00294)
20	1,00467	1,00515	1,00564	1,00632
30	1,00788	1,00853	1,00919	1,01013
40	1,01167	1,01246	1,01323	1,01440
50	1,01608	1,01696	1,01779	1,01912
60	1,02110	1,02203	1,02286	1,02432
70	1,02676	1,02770	1,02848	1,03000
80	(1,03308)	(1,03398)	1,03466	(1,03618)
90	(1,04010)	(1,04090)	1,04140	(1,04288)
100	(1,04780)	(1,04848)	1,04874	(1,05036)
110	(1,05636)	(1,05675)	(1,05671)	(1,05792)
120	(1,06549)	(1,06573)	(1,06532)	(1,06629)
130	(1,07522)	(1,07546)	(1,07460)	(1,07628)

Es kann endlich noch hervorgehoben werden, daß die Eigenähnlichkeit, wonach die Löslichkeitscurven sowohl von *Chlorcalcium-* als auch *Natriumcarbonatlösungen* sich je in einem bestimmten Punkte schneiden, ihre Erklärung findet durch die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Constanten derjenigen Gleichungen, welche das Verhältniß zwischen den Coëfficienten der Ausdehnung und der Concentration angeben. Man hat für *Chlorcalciumlösungen*: $x \cdot \xi = y \cdot \eta$; für die *Natriumcarbonatlösungen*: $x \cdot \xi = t$, d. h. derjenigen Temperatur, bei welcher die Volumina der Lösungen gleich sind.

N. Tschernai¹⁾ bestimmte die *Wärmeausdehnung* der wässrigen *Lösungen* folgender *Salze*: der *Nitrate* der *Alkalien*, des

¹⁾ Ber. (Ausz.) 1883, 697.

Silbers und Cadmiums, der Chloride der Alkalien und der alkalischen Erden, sowie des Natrium- und Kaliumbromids; endlich auch der freien Salpetersäure. Die Methode der Untersuchung war die von Marignac¹⁾ angegebene, resp. mit Hülfe der von Diesem beschriebenen Dilatometer. Es fand sich, daß zwischen Temperaturen von 0 und 50° die Ausdehnung sich durch entsprechende Gleichungen wiedergeben läßt, daß aber bei höherer Temperatur die Abweichungen zwischen Theorie und Versuch beträchtlich sind. Bei 40 und 50° besitzen die Lösungen ähnlich zusammengesetzter Salze einen nahezu gleichen Ausdehnungscoefficienten:

Ausdehnungscoefficient	Temperatur	
	40°	50°
für Nitrate	0,00045	0,00052
„ Chloride	0,00040	0,00047
„ Bromide	0,00043	0,00050

Oberhalb 50° scheint die Ausdehnung wesentlich abzuhängen von dem Atomgewicht der in den Salzen enthaltenden Metalle; jedoch sind hierüber in der unten verzeichneten Quelle keine bestimmte Angaben gemacht. Allgemein fand sich ferner für die in der Nähe von 50° gelegene Temperatur, daß Lösungen von gleich molekularem Gehalt (1 Mol. Salz in 50 Mol. Wasser) die gleiche Ausdehnung zeigten, woraus geschlossen werden kann, daß das Verhältniß der bei dieser Temperatur bestehenden Anzahl von Hydratmolekülen zu derjenigen der Moleküle des Lösungsmittels dasselbe ist. Bei niedriger Temperatur weichen die Ausdehnungscoefficienten solcher Lösungen schon beträchtlich von einander ab, woraus dann umgekehrt zu schließen wäre, es würden in diesem Falle Hydratmoleküle verschiedener Größe in Lösung bestehen. Im Allgemeinen dürften also Salzlösungen Verbindungen verschiedener Salzhydrate mit Wasser sein, welche letztere sich beständig im Zustande der Dissociation befinden.

J. Drecker²⁾ berichtete über Ausdehnung, Compressibilität und specifische Wärme von Chlorkalium- und Chlorcalciumlösungen.

¹⁾ JB. f. 1870, 108 ff. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 34, 952 bis 970.

Die Ausdehnung wurde im Piézometer untersucht und sind im Original die bezüglichen Daten tabellarisch verzeichnet. Aus denselben geht hervor, daß der Ausdehnungscoëfficient bei 20° dargestellt werden kann durch die resp. Formeln: α_{20} (für Chlorkaliumlösungen) $= 0,000203 + 0,0000103 p - 0,00000017 p^2$ und α_{20} (für Chlорcalciumlösungen) $= 0,00203 + 0,00000839 p - 0,000000154 p^2$, wenn p den Procentgehalt der Lösung bedeutet. Für die spezifische Wärme der Chlorkaliumlösungen wurden die Daten von Schüller¹⁾ und Thomsen²⁾ resp. die Berechnungen von Winkelmann³⁾ benutzt. Mittelst der von Letzterem gegebenen Formel $c = 0,9965 - 0,011491 p + 0,0001086 p^2$ (in welcher p die Gewichtsmenge Salz für 100 Thle. Wasser angiebt) wurde die spezifische Wärme aus den angegebenen Procenten durch Umrechnung der Daten für 100 Thle. Lösung in solche für 100 Thle. Wasser berechnet; wobei sich ergab:

p	2,49	4,40	8,28	13,02	16,75	19,97	24,31
c	0,968	0,946	0,902	0,849	0,809	0,777	0,739

Die spezifischen Wärmen der Chlорcalciumlösungen bestimmte Brecker direct nach der von Wüllner⁴⁾ modificirten Kopp'schen⁵⁾ Methode. Es fand sich demnach $c = 1,022 - 0,01603 p + 0,00016 p^2$, und zwar aus folgenden Daten:

Procent- gehalt	Specifische Wärme		Differenz
	gefunden	berechnet	
5,7	0,936	0,935	+ 0,001
17,8	0,789	0,788	+ 0,001
24,1	0,729	0,730	- 0,001
30,2	0,685	0,685	0
35,4	0,657	0,656	+ 0,001
40,0	0,636	0,636	0

¹⁾ JB. f. 1869, 93 f. — ²⁾ JB. f. 1870, 95 ff. — ³⁾ JB. f. 1873, 61 ff. — ⁴⁾ JB. f. 1868, 66 f. — ⁵⁾ JB. f. 1864, 37.

Für die *Compressibilität* der obigen Salzlösungen benutzte Er die schon früher¹⁾ veröffentlichte Methode mittelst Piezometer. Aus den entsprechenden, im Original tabellarisch verzeichneten Versuchsdaten berechnete Er sodann folgende Werthe für die totale scheinbare²⁾ Compressibilität D_t , bei welchen auch diejenige des Wassers verzeichnet ist.

Chlorkaliumlösungen.

Procentgehalt	2,49	4,40	8,28	13,02	16,75	19,97	24,31
$10^7 \cdot d_{t0}$ {	beobachtet . .	426	412	389	354	341	317
	berechnet . .	425	413	389	361	341	324

Chlorcalciumlösungen.

Procentgehalt 0 (Wasser)	5,8	9,9	17,8	24,1	30,2	35,4	40,9
$10^7 \cdot d_{t0}$ {	beob. 441 .	397	371	313	276	256	232
	berechn. — .	398	371	315	287	256	232

Die berechneten Zahlen sind mit Hülfe der von Röntgen und Schneider (l. c.) gegebenen Gleichung $(y - y'')(n + a) = (y' - y'')a$ gewonnen, worin y die Compressibilität der Lösung, y' diejenige des Wassers, y'' diejenige des festen Salzes, n den Molekulargehalt und a eine Constante bedeutet. Es geht hiernach aus den Versuchen hervor, daß die Compressibilität der Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium stets kleiner ist als diejenige des Wassers, jedoch die durch das Salz hervorgerufene Verringerung nicht proportional dem Salzgehalt der Lösung. Zunächst nimmt dann die Compressibilität der letzteren bis zu einem bestimmten Concentrationsgrade mit der Temperatur ab, danach jedoch wieder zu. Dieser Concentrationsgrad ist für Chlorkaliumlösungen bei etwa 16 Proc., für Chlorcalciumlösungen bei etwa 20 Proc. erreicht; weshalb die Compressibilität dieser 16- resp. 20 procentigen Lösungen von der Temperatur unabhängig ist. — Für die Bestimmung der *specifischen Wärme* dieser Salzlösungen (bei constantem Volumen = c_v) wurde die bekannte Clausius'sche Gleichung zu Grunde gelegt, welche mit Einsetzung der betref-

¹⁾ In der JB. f. 1883, 82 besprochenen Abhandlung. — ²⁾ Vgl. Röntgen und Schneider, JB. f. 1886, 129 ff.

fende Werthe lautet $c_v = c_p - \frac{293}{224} \cdot \frac{\alpha_{20}^2 \cdot v_0^2}{v_0 \beta (1 + 20 \alpha_{20})} \cdot 10334$.

Berechnet man aus dem Procentgehalt der Lösung diejenige Wärme, welche das Wasser der Lösung gebrauchen würde, wenn es für sich allein erhitzt würde, so zeigt sich, daß dieselbe bei constantem Druck für Chlorkaliumlösungen einen größeren Betrag hat als diejenige Wärme, welche die Lösung gebraucht¹⁾. Bezieht man die gebrauchte Wärme auf 1000 g, wie in nachstehender Tabelle ausgeführt, so geben die mit Δ_p überschriebenen Columnen derselben die Wärmemengen in cal., welche 1000 g Lösung zur Temperaturerhöhung um 1° weniger gebrauchen, als das in ihnen enthaltene Wasser allein; Δ_v bezeichnet ferner die Größen gleicher Bedeutung für die specifischen Wärmen bei constantem Volum. Endlich ist in der Tabelle noch der Werth m_p angegeben, berechnet nach der Gleichung $m = (c_1 p_1 + c_2 p_2) \cdot (p_1 + p_2)$, welcher Werth also die *mittlere specifische Wärme* bei constantem Druck repräsentirt. Bei der speciellen Berechnung von m_p wurden die von Regnault²⁾ angegebenen Werthe 0,1729 (specifische Wärme des Chlorkaliums) resp. 0,1642 (specifische Wärme des Chlorcalciums) zu Grunde gelegt:

Chlorkaliumlösungen.

Ant- theil	c_p	Δ_p	m_p	c_v	Δ_v
	1,000	—	—	0,995	—
9	0,968	7	0,979	0,960	9
0	0,946	10	0,964	0,936	14
8	0,902	15	0,931	0,889	23
2	0,849	21	0,898	0,832	33
5	0,809	23	0,861	0,790	37
7	0,777	23	0,835	0,755	40
1	0,739	18	0,799	0,715	38

Chlorcalciumlösungen.

Procent- gehalt	c_p	Δ_p	m_p	c_v	Δ_v
0	1,000	—	—	0,995	—
5,8	0,936	6	0,952	0,926	11
9,9	0,879	22	0,917	0,866	30
17,8	0,789	23	0,851	0,768	50
24,1	0,730	29	0,790	0,703	52
30,2	0,685	14	0,748	0,652	43
35,4	0,656	— 10	0,704	0,617	26
40,9	0,636	— 45	0,658	0,591	— 2

Aus den Daten erhellt, daß die Werthe für Δ_p sowohl als diejenigen von Δ_v für beide Salzlösungen zunächst mit dem Salz-

¹⁾ Vgl. Schüller, JB. f. 1869, 93 f. — ²⁾ Ann. chim. phys. [3] 1 (1841).
Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1889.

gehalt zunehmen, bei einem bestimmten Procentsatz ein Maximum erreichen und später wieder abnehmen. Bei den concentrirten Chlorcalciumlösungen werden sie negativ, d. h. diese Lösungen gebrauchen mehr Wärme, als das darin enthaltene Wasser allein. Stets aber ist die specifische Wärme der Lösungen kleiner, als die aus den Bestandtheilen nach der obigen Gleichung berechnete mittlere specifische Wärme m . Die Differenzen ferner zwischen den beobachteten und berechneten specifischen Wärmen bei constantem Volum sind grösser, als die bei constantem Druck, so dass hiernach die innere Ausdehnungsarbeit in den Lösungen eine grössere ist, als die Summe dieser Arbeiten bei den Bestandtheilen derselben.

F. Rüdorff¹⁾ schrieb eine grössere Abhandlung „zur Constitution der Lösungen“, in welcher Er zunächst mit Hülfe von *Diffusionsversuchen* prüfte, bis zu welchem Grade die Ansicht von Marignac u. A.²⁾, dass *Doppelsalze* in Lösung nicht bestehen könnten, zulässig sei. Zu den Diffusionsvorgängen benutzte Er die zarte Oberhaut des Blinddarms vom Ochsen, die in üblicher Weise mit Wasser gereinigt wurde; Pergamentpapier kam nicht zur Verwendung, da es sich zeigte, dass die mit verschiedenen Sorten angestellten Versuche sehr verschiedene Resultate ergaben, offenbar herrührend von der nicht homogenen Beschaffenheit des Papiers. Da ferner eine verschiedene Zeitdauer der Diffusion nicht minder verschiedene Resultate hervorrief, so musste auch diese einheitlich gewählt werden. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse für verschiedene Doppelsalze, sie zeigt eine von der gesammten unabhängige Diffusion der einzelnen Bestandtheile, illustriert mithin die oben erwähnte Thatsache, dass allerdings einige Doppelsalze als Molekülverbindungen nicht in Lösung existiren können.

¹⁾ Ber. 1888, 4, 1882, 3044. — ²⁾ JB. f. 1872, 83; f. 1873, 91 (Favre und Valson); JB. f. 1874, 40 (Marignac); JB. f. 1879, 84 (Ingenhous).

Doppelsalze	Theile Salz in 100 Thln. Wasser	Versuchs- dauer Stunden	Auf 100 Thle. Schwermetall sind	
			im Diffusat	im Salz
felsaures Nickel - Kalium $O_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$. . .	10	12	299	193 K
fels. Mangan - Kalium $O_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$. . .	10	12	509	142,3 K
fels. Mangan-Ammonium $1/2 SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$.	15	0,5	188,1	65,7 NH_4
felsaures Chrom - Kalium $O_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.	15	6	449	50,9 K
upfer - Kalium 1. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	16	5	206	122,9 K
upfer - Ammonium 1. $Cl \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$. . .	15	6	148,9	56,9 NH_4
ink - Kalium 1. $ZnCl_2 \cdot H_2O$	12	6	294,6	120,2 K
agnesium - Kalium 1. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	12	6	420	162,8 K
admium - Natrium 1. $CdCl_2 \cdot 3H_2O$	12	6	98,0	41,2 Na
admium - Baryum 1. $CdCl_2 \cdot 4H_2O$	10	5	539	122,5 Ba

ebt indess andere Doppelsalze, welche das obige Verhalten zeigen, und zwar solche, die sich ohne Zersetzung aus der umkrystallisiren lassen. Um jedoch mit denselben einzige Resultate zu erhalten, muß man sie im Zustande völligeinheit verwenden, da sie, wenn aus einer Lösung auskry-
stallirt, die den einen ihrer Bestandtheile im Ueberschusse
enthält, mechanisch von diesem einschließen können, welcher
zunächst (als rascher diffundirender Antheil) im Diffusat
eint. In folgender Tabelle sind derartige Doppelsalze ver-
zeichnet, welche durch ihr Verhalten sich als *Molekülverbindungen*,
in Lösung, erweisen.

Doppelsalze	Salz in 100 Thln. Wasser	Versuchs- dauer Stunden	Auf 100 Thl. Schwermetall	
			im Diffusat	im
Cyansilber-Kalium $\text{KCN} \cdot \text{AgCN}$	8	3	36,5	3
"	10	24	35,8	2
Cyanquecksilber - Kalium $2 \text{KCN} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$	10	6	39,4	3
"	10	24	40,4	3
Cyaneadmium - Kalium $2 \text{KCN} \cdot \text{Cd}(\text{CN})_2$	15	6	69,8	6
Cyannickel - Kalium $2 \text{KCN} \cdot \text{Ni}(\text{CN})_2$	12	6	130,4	13
Cyankupfer - Kalium $2 \text{KCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$	10	6	184,3	18
Natriumplatinchlorid $2 \text{NaCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	12	2	24,1	2
Oxalsaures Eisen - Natrium $3 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	15	6	122,8	12
Oxalsaures Eisen - Kalium $3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	10	6	208,8	20
Oxalsaures Chrom - Kalium $3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	12	8	221,9	22

Da hiernach im Diffusat wie im nicht diffundirten Salz ein g. Antheil Kaliumsalz sich befand, so läßt sich mit Sicherheit diesen Verbindungen die Existenz von Molekülverbindungen in Lösung erweisen. Es zerfallen mithin die untersuchten Doppelsalze in zwei Gruppen, von denen die Repräsentanten einerseits unzersetzt, andererseits in ihre Componenten zersetzt in Lösung sich befinden. Was diese letzteren betraf, so wurde nun zunächst untersucht, ob dieselben vollständig oder unvollständig in Lösung zersetzt seien und zu dem Ende neue Diffusionsversuche unternommen. Diese betrafen vor Allem das *Kaliumoxalsulfat*, von welchem (nach je vier Versuchen) die sechsprocentige (6 Thle. krystallisirtes Salz auf 100 Thle. Wasser) Lösung 100 Thle. Kupfer im Diffusat enthielten: 279,8; 284,3;

287,9 Thle.; also im Mittel 287,0 Thle. Kalium. Die 10 procentigen stehen in gleicher Art: 268,8; 276,4; 277,2; 265,5 Thle; im Mittel 273,9 Thle. Kalium; und endlich die gesättigten (13,5 procentigen): 278; 289,5; 268,6; 277,2; im Mittel 280,8 Thle. Kalium. Es dürfte hieraus hervorgehen, daß der Grad der Zersetzung eines durch Diffusion zersetzbaren Doppelsalzes von der Concentration unabhängig ist. Indefs wurde noch ein Versuch mit einer für die ganze Zeitdauer desselben möglichst gesättigten Lösung derart angestellt, daß auf das Diaphragma gröblich gepulvertes Salz mit einer 4 cm Höhe kam und auf dieses 100 ccm der gesättigten Lösung. Hierbei zeigte sich allerdings, im Gegensatz zu obigen Ergebnissen, daß eine derartige Lösung zwar nicht völlig, aber nahezu unzersetzt diffundirte. Es fanden sich im Diffusat auf 100 Thle. Kupfer: 189,7; 187,7; 192,3; 166,2 Thle.; also im Mittel 183,9 Thle. Kalium, während im unzersetzten Salz auf 100 Thle. Kupfer 122,4 Thle. Kalium enthalten sind. Analoge Resultate ergaben Versuche mit *schwefelsaurem Magnesium-Ammon*, *schwefelsaurem Chrom-Kalium*, *schwefelsaurem Mangan-Ammon* und *Chlorcupfer-Ammon* (Chlorid). Es dürfte hieraus allgemein hervorgehen, daß in *wirklich* gesättigter Lösung (welche praktisch nicht herzustellen ist) selbst die anscheinend dadurch dissociirenden Salze durch Diffusion nicht zerfallen. — Anschließend an obige Versuche wurden noch eine Reihe anderer angestellt, um eine Parallele zwischen Sulfaten, Oxalaten, Tartraten sowie Chromaten herzustellen und endlich untersuchte Er noch eine Anzahl von Chloriden und Cyanaten, sowie einige Phosphate und Citrate. Ueber die Ergebnisse derselben belehren folgende Tabellen:

1. Sulfate.

Doppelsalze	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Schwermetall	
			im Diffusat	im S
Schwefelsaures Kupfer-Kalium $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$. . .	10	3	268	122,4
Schwefelsaures Nickel-Kalium $K_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$. . .	10	12	299	133 K
Schwefelsaures Mangan-Kalium $K_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$. . .	10	12	509	142,3
Schwefelsaures Kupfer-Ammon $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$.	20	3	136	50,9
Schwefels. Magnesium-Ammon $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$.	10	3	424	150 N
Schwefels. Mangan-Ammon $(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$.	15	0,5	188	65,7
Schwefels. Cadmium-Ammon $(NH_4)_2SO_4 \cdot CdSO_4 \cdot 6H_2O$.	12	3	71,4	32,1
Schwefelsaures Chrom-Kalium $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. .	15	6	449	50,9
Schwefelsaures Eisen-Ammon $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.	12	3	102,8	32,2
			Auf 100 g K_2S	
Saures schwefels. Kalium $KHSO_4$	15	2	84	56,2
			Auf 100 g K	
Aethylschwefelsaures Kalium .	15	6	244	246 S

Diese sämtlichen anorganischen Sulfate werden den Versuchsergebnissen zufolge bei ihrer Diffusion zerlegt, während *äthylschwefelsaure Kalium* sich, gemäß der üblichen Anschauung über seine Constitution, dagegen als einheitliche Verbindung erweist. Indefs erhellt auch umgekehrt, daß das *saure Kaliumsulfat* nicht als Structur-, sondern als (zersetzbare) Molekülbindung von Schwefelsäure + schwefelsaurem Kalium zu betrachten ist ¹⁾.

¹⁾ Vgl. Rose, Pogg. Ann. 82, 545.

2. Oxalate und Tartrate.

Doppelsalze	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Metall sind	
			im Diffusat	im Salz
s Eisen - Kalium $\text{K}_2 \cdot \text{Fe}_2 3 \text{C}_2 \text{O}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$	10	6	208,8	208,8 K
s Eisen - Natrium $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2 3 \text{C}_2 \text{O}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$	15	6	122,5	123,2 Na
s Chrom - Kalium $\text{K}_2 \cdot \text{Cr}_2 3 \text{C}_2 \text{O}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$	12	8	222,2	222,8 K
saures Ammon $\text{C}_2 \text{O}_4 \cdot \text{H}_2 \text{O} \dots \dots$	6	4	250,0	250 fr. Oxals.
saures oxalsaures Ammon $\text{H}_2 \text{O}_4 \cdot \text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$	10	4	919	750 fr. Oxals.
weinsaures Natrium $\text{H}_4 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2 \text{O} \dots \dots$	6	6	31,0	30,6 Na
saures Antimonylkalium $\text{K}_2 \text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2 \text{O} \dots$	6	3	32,8	32,5 K

Zusatz zu den obigen Sulfaten sind also diese Oxalate
 tartrate als Molekülverbindungen in Lösung beständig mit
 der des *übersauren oxalsauren Ammons*, welches sich beim
 in saures oxalsaures Salz + Oxalsäure zerlegt.

3. Chromate.

Salze	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Metall sind	
			im Diffusat	im Salz
Kalium $\text{K}_2 \text{CrO}_4 \dots$	12	5	149,3	148,6 CrO_3
chroms. Kalium $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$	10	5	74,3	74,2 CrO_3
„ Natrium $\text{Na}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$	15	2	44,7	43,8 CrO_3
Magnesium - Ammon $\text{CrO}_4 \cdot \text{MgCrO}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$	10	3	320	166,6 NH_4

Hiernach werden die *sauren Chromate*, zum Unterschied sauren Kaliumsulfat, in Lösung nicht zersetzt, hingegen das saure Doppelsalz: *chromsaures Magnesium-Ammon*.

4. Chloride und Cyanide.

Doppelsalze	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Schwermetall	
			im Diffusat	im Residuum
Chlorkupfer - Kalium $2 \text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	16	5	206	122,9
Chlorkupfer - Ammon $2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	15	6	148,9	56,9
Chlorzink - Kalium $2 \text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12	6	294,6	120,2
Chlormagnesium - Kalium $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	12	6	420	162,8
Chloreadmium - Natrium $2 \text{NaCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	12	6	98,0	41,2
Chloreadmium - Baryum $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	10	5	53,9	122,5
Cyanquecksilber - Chlorkalium $\text{KCl} \cdot \text{HgCy}_2$	15	6	30,2	19,6
Chlorplatin - Natrium $2 \text{NaCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	12	2	24,1	23,7
Chlorplatin - Kalium (Chlorür) $2 \text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2$	10	3	41,9	40,1
Chlorquecksilber - Ammon $2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$	10	5	18,7	18,1
Cyansilber - Kalium $\text{KCy} \cdot \text{AgCy}$	8	3	36,5	36,2
Cyanquecksilber - Kalium $2 \text{KCy} \cdot \text{HgCy}_2$	10	6	39,4	39,0
Cyannickel - Kalium $2 \text{KCy} \cdot \text{NiCy}_2$	12	6	130,4	133,8
Cyaneadmium - Kalium $2 \text{KCy} \cdot \text{CdCy}_2$	15	6	69,8	69,9
Cyankupfer - Kalium $6 \text{KCy} \cdot \text{Cu}_2\text{Cy}_2$	10	6	184,3	185,8
Cyanplatin - Baryum $\text{BaCy}_2 \cdot \text{PtCy}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	5	4	70,4	70,4

In obiger Tabelle sind die neu untersuchten Chloride mit den oben bereits verzeichneten Cyaniden zusammengestellt; aus den Daten erhellt, daß die sieben ersteren Salze bei der Diffusion zersetzt werden, während die Doppelchloride von Platin und Quecksilber mit den Alkalien beständig sind. Daß ferner die Doppelcyanide in Lösung bestehen, wurde oben bereits erwähnt. — Folgende Tabellen enthalten endlich noch die Versuchsdaten mit zwei dreibasischen Säuren: Phosphorsäure und Citronensäure.

5. Phosphate.

Phosphorsaure Salze	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Natrium sind	
			im Diffusat	im Salz
Zweifach saures Natriumphosphat NaH_2PO_4	10	3	135,5	134,6 P
Einfach saures Natriumphosphat Na_2HPO_4	10	3	66,6	67,3 P
Neutrales Natriumphosphat Na_3PO_4	10	3	33,0	44,9 P

6. Citronate.

Citronensaure Salze	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Säure sind	
			im Diffusat	im Salz
Einfach saures citronensaures Natrium $\text{Na}_3\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12	3	63,1	65,8
Zweifach saures citronensaures Natrium $\text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12	4	16,9	16,4

Auch das normale, dreibasische, *citronensaure Natrium* wurde der Diffusion unterworfen und constatirt, daß Lösung und Diffusat durchaus neutral reagierten, also eine Zersetzung ebensowenig hier wie bei den anderen Citronaten stattgefunden hatte. Das gleiche Resultat erhielt Er nach Obigem bei den Phosphaten,

wodurch die Versuche von Kossel¹⁾ und van Bemmelen²⁾ bestätigt sind.

R. Engel³⁾ hat Seine⁴⁾ Untersuchungen über die *Löslichkeit* von *Salzen* bei Gegenwart der entsprechenden Säuren ausführlich im Zusammenhange veröffentlicht.

Th. Carnelley und A. Thomson⁵⁾ haben, anschließend an die Untersuchungen des Ersteren⁶⁾ über die Beziehungen zwischen *Schmelzpunkt* und *Löslichkeit*, sowie analoge von Tilden⁷⁾, die *Löslichkeit isomerer organischer Verbindungen*, ferner diejenige von *Natrium-* und *Kaliumnitraten* in Rücksicht auf obigen Gesichtspunkt bestimmt. Die angewendete Methode bestand darin, daß eine Anzahl 110 mm langer und enger (10 mm äußerer Durchmesser) Glasröhren, die sorgfältig zu verstopfen waren, etwa zu $\frac{2}{3}$ mit dem Lösungsmittel angefüllt wurden und danach mit einer solchen Menge Substanz beschickt, als nöthig, um eine gesättigte Lösung bei einer um 10° höheren Temperatur als diejenige des Versuchs betrug, zu bilden. Sodann wurden die Phiolen in ein Wasserbad völlig eingetaucht, resp. derart eingesetzt, daß sie mit Hülfe eines Motors innerhalb desselben rotiren konnten. Da die Lösungsbestimmungen bei 20° gemacht wurden, so erhitzen Sie das Wasserbad auf 30°, und zwar während ungefähr zwei Stunden, innerhalb welcher die rotirende Bewegung von statten ging. Nach dieser Zeit erkalteten dann die Gefäße innerhalb des fortwährend in Rotation befindlichen (natürlich nicht mehr erhitzten) Apparates bis genau auf 20°, welche Operation auch etwa zwei Stunden in Anspruch nahm. Sodann wurde (nach dem Absetzenlassen) ein bestimmtes Quantum der betreffenden Lösung herausgenommen, gewogen, verdampft und der Rückstand von Neuem gewogen. Natürlich konnte diese Art der Löslichkeitsbestimmung nicht für flüchtige Verbindungen benutzt werden, welche letztere eine besondere Bestimmung (sei es colorimetrisch oder acidimetrisch resp. titrimetrisch) erheischen.

1) JB. f. 1879, 83. — 2) Dasselbst, S. 83 f. — 3) Ann. chim. phys. [13, 132, 344, 370. — 4) JB. f. 1885, 463 f., 465 ff., 468 f., 470 f. f. 1886, 152 ff., 1310 f.; f. 1887, 179 ff. — 5) Chem. Soc. J. 53, 782 bis 802. — 6) JB. f. 1882, 4 f. — 7) JB. f. 1884, 177 ff.

zur Untersuchung kamen: 1,3- und 1-4-Mononitroanilin (vom Schmelzpunkt 114° und 147°), deren Löslichkeitsbestimmung volumetrisch geschah; sodann die oben schon erwähnten Salze: Kalium- und Natriumnitrat (als Gemische). Für die Nitroaniline verwendeten Sie 13 verschiedene Lösungsmittel, nämlich: Wasser, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol, Aethyläther, Benzol, Toluol, Cumol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Was die genannten Salze betrifft, so verhielten dieselben nicht zwei, sondern vier Stunden zur Lösung in Apparate: die Zusammensetzung des nach der Verdampfung des Proben rückständigen Salzgemisches wurde ferner dadurch ermittelt, daß Sie a) ein gegebenes Quantum desselben ins Sulfat verwandelten resp. aus der nunmehr erhaltenen Gewichtsmenge diejenige des ursprünglichen Nitrats berechneten, oder b) daß sie Schmelz- und Erstarrungspunkt des Nitratgemisches feststellten, für welches Sie die einzelnen Daten hierüber vorher in Form einer Curve construiert hatten. Sie leiteten aus den erhaltenen Daten resp. den sonst in der Literatur vorgefundenen, welche Sie im Original in mehreren ausführlichen Tabellen (von denen hier ein paar mitgetheilt sein mögen) niederlegten, folgende Regeln ab: 1) Für irgend eine Reihe *isomerer organischer Verbindungen* ist die *Löslichkeit* von der gleichen Ordnung als die *Schmelzbarkeit*, d. h. der am leichtesten schmelzbare Körper ist zugleich der löslichste. Dabei ist zu beachten, daß die Isomerie hier nicht im engeren, sondern im weiteren, von der eigentlichen Constitution unabhängigen Sinne zu verstehen ist. 2) Für irgend eine Reihe *isomerer Säuren* verhalten sich nicht nur diese selbst in bezeichneter Weise, sondern es erstreckt sich die gleiche Ordnung von Löslichkeit und Schmelzbarkeit auch auf sämtliche Salze der einzelnen Säuren, so daß die Salze der schmelzbarsten resp. löslichsten Säuren zugleich auch selbst die löslichsten und schmelzbarsten gegenüber den anderen Salzen sind. Von diesen Regeln ergaben sich etwa 28 Ausnahmen unter 1921 Fällen. Sie achten ferner darauf aufmerksam, daß auch *allotropische Modificationen* gleicher *Elemente* (Phosphor, Schwefel, Selen), sowie *polymeren Paraffinarten* (Schmelzpunkte 35, 49,6, 52,8 65,5,

80%) der gleichen Gesetzmäßigkeit folgen. — Folgende Tabelle enthält die für das Gemisch der *Nitrate* von *Kalium* und *Natrium* beobachteten Daten.

Proc. von NaNO_3 in d. ursprüngl. Mischung vor der Lösung	Schmelzp. (corr.) des Gemisches vor der Lösung	Gesamt- gewicht d. Salz- gemisches, gelöst in 100 Thln. Wasser bei 20°	Gewicht von NaNO_3 gelöst	Gewicht von KNO_3 gelöst	Proc. von NaNO_3 in d. Mischung nach Lö- sung und dem Ver- dampfen z. Trockne	Schmelzp. (corr.) des Gemisches nach Lösung
100	316°	86,8	86,8	0	100	316°
90	298	109,6	96,4	13,2	88	298°
80	283	136,5	98,0	38,5	71,8	283°
70	268	136,3	—	—	—	268°
60	242	137,6	90,0	47,6	65,4	242°
50	231	106,1	66,0	40,1	62,2	231°
45,7 *)	231	88,0	53,3	34,7	60,6	231°
40	231	81,1	45,6	35,5	56,2	231°
30	242	73,5	—	—	—	242°
20	284	54,1	20,8	33,3	38,5	284°
10	306	40,9	9,4	31,5	22,9	306°
0	339	33,6	0	33,6	0	339°

*) Molekulares Gemisch = $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$.

Aus der Tabelle geht allgemein hervor, daß die Schmelzbarkheit zunimmt vom reinen Natriumnitrat (Schmelzpunkt 316°) bis zu einem Gemisch mit etwa 50 Proc. an letzterem (Schmelzpunkt 231°); von hier an bleibt der Schmelzpunkt constant bis zu etwa 40 Proc. Natriumnitratgehalt, wonach die Schmelzbarkheit allmählich abnimmt, bis zum reinen Kaliumnitrat (Schmelzpunkt 339°). Ein molekulares Gemisch, $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$, welches 45,7 Proc. Natriumnitrat enthält, schmilzt also bei 231°, d. h. bei einer niedrigeren Temperatur als jedes der Salze für sich. Ausgehend von reinem Natriumnitrat, wächst ferner die Löslichkeit des Gemisches rasch bis zum Gehalt an 80 Proc. NaNO_3 vor der Lösung, danach bleibt die Löslichkeit constant bis zu etwa 60 Proc. NaNO_3 -Gehalt, um von nun an rapide abzunehmen.

Ein molekulares Gemisch $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ löst sich bei 20° etwa so leicht wie reines Natriumnitrat, wogegen alle Mischungen, welche ein größeres Quantum von letzterem enthalten, weniger löslich als dieses sind. Auch wurden Löslichkeits- resp. Schmelzpunktskurven für dieses Salzgemisch construirt, woraus sich übrigens, was im Gegensatz zu der allgemeinen Harmonie von Schmelzpunkt und Löslichkeit, ergab, daß, während (nach Obigem) das Maximum der Schmelzbarkeit dem molekularen Gemisch $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ entsprach, dasjenige der Löslichkeit hingegen der Zusammensetzung $3 \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ nahe kam. — Betrachtet man sodann die Löslichkeiten von Kalium- und Natriumnitrat, so sieht man sich resp. unter dem Einflusse des einen Salzes auf das andere, so kann man sagen: 1) daß die Löslichkeit von reinem Kaliumnitrat bei 20° kaum, wenn überhaupt, durch Zusatz von Natriumnitrat verändert wird, ehe nicht der Betrag des letzteren 60 Proc. vor der Lösung resp. 60 Proc. in der gelösten Masse erreicht hat. Erst von hier an vermehrt sich die Löslichkeit des Kaliumsalzes bis zum Zusatz von 60 Proc. Natriumsalz, wonach dieselbe nun wieder rasch bis $\text{NaNO}_3 = 100$ Proc. abnimmt. Außerdem ist die Menge Kaliumnitrat, welche durch ein gegebenes Gewicht Wasser bei 20° aus einer 82 Proc. Natriumnitrat enthaltenden Mischung sich auflöst, die gleiche, wie bei Anwendung eines unvermischtem Kaliumnitrat mit dem nämlichen Gewicht Wasser. Dem gegenüber gilt 2) für Natriumnitrat bei 20° , daß die Löslichkeit durch die Hinzumischung von Kaliumnitrat allmählich etwas zunimmt, und zwar bis der Gehalt des Gemisches an letzterem 20 Proc. erreicht hat; hiernach nimmt die Löslichkeit des Natriumsalzes anfangs langsam und danach rasch bis zum Vorhandensein von reinem Kaliumnitrat ab. — Ist endlich wirklich die am leichtesten schmelzbare Verbindung zugleich die löslichste, so folgt daraus allgemein, daß für alle Reihen isomerer Verbindungen die Löslichkeit von derselben Ordnung sein muß, welches auch immer das Lösungsmittel sei. Diese Voraussetzung wurde in 666 Fällen bestätigt gefunden, z. B. für organische Säuren nebst den entsprechenden Salzen, ferner für die allotropischen Formen der Elemente (Phosphor, Schwefel, Selen), so-

dann auch für *m*- und *p*-*Mononitroanilin*, folgender Tabelle gemäß:

Lösungsmittel	Gewicht (g?) Substanz, gelöst in 100 Thln. (g?) Lösungsmittel		Verhältniß
	<i>m</i> -Nitranilin	<i>p</i> -Nitranilin	<i>m</i> -Nitranilin <i>p</i> -Nitranilin
Wasser	0,114	0,077	1,48 (höchstes)
Methylalkohol	11,06 ¹⁾	9,59	1,15 (niedrigstes)
Aethylalkohol	7,05	5,84	1,21
Propylalkohol	5,65	4,85	1,30
Isobutylalkohol	2,64	1,91	1,38
Isoamylalkohol	8,51	6,29	1,35
Aethyläther	7,89	6,10	1,29
Benzol	2,45	1,98	1,24
Toluol	1,71	1,31	1,31
Cumol	1,15	0,90	1,28
Chloroform	3,01	2,31	1,30
Tetrachlorkohlenstoff . .	0,21	0,17	1,24
Schwefelkohlenstoff . . .	0,33	0,26	1,27

Mittel — 1,29

Das Verhältniß der Löslichkeit zweier Isomeren in irgend einem Lösungsmittel ist demzufolge hiernach constant, oder doch nahezu constant; dasselbe also unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Die Arbeit von E. v. Krasnicki¹⁾ über die Bestimmung der Löslichkeit von Calcium- und Baryumsalzen der *Ameisensäure*, *Essigsäure* und *Propionsäure* ist auch in ein anderes Journal²⁾ übergegangen.

Die Abhandlung von N. L. Sedlitzky³⁾ über die Löslichkeit von Salzen der *Isovaleriansäure*, *Methyläthyllessigsäure* und *Isobuttersäure*, welche im vorigen Bericht irrthümlicher Weise

¹⁾ JB. f. 1887, 185. — ²⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 734. — ³⁾ JB. f. 1887, 1735.

bei den Fettsäuren besprochen wurde, ist auch in der unten ¹⁾ bezeichneten Quelle erschienen.

P. Keppich ²⁾ bestimmte die Löslichkeit einiger Salze der normalen Capronsäure und Diäthyllessigsäure, und zwar nach der Methode von Raupenstrach ³⁾ resp. den zwei von Diesem benutzten Methoden (Erwärmung resp. Abkühlung). Zur Darstellung einer völlig reinen Capronsäure wurde capronsaures Calcium in das Natriumsalz durch Natriumcarbonat verwandelt, letzteres portionenweise mit ungenügenden Mengen Schwefelsäure versetzt und die derart erhaltenen jeweiligen Antheile freier Säure destillirt. Diese verwandelte Er sodann ins Silbersalz und fuhr im Uebrigen mit dieser Behandlung so lange fort, bis Anfangs- und Endfraction der in letzteres übergeführten Säure den für Capronsäure geforderten Silbergehalt zeigte. Zur Darstellung des reinen capronsauren Silbers, womit die Löslichkeitsbestimmungen begonnen wurden, benutzte Er Silberoxyd, von dessen Ueberschuß sich die Salzlösung leicht abfiltriren läßt. Dieses Silbercapronat zeigte die durch folgende Formel dargestellte Löslichkeit: $L = 0,07768 + 0,0008268t + 0,000031213t^2$, wenn t die Temperatur bezeichnet, und zwar wurde diese Löslichkeit berechnet mittelst der direct gefundenen Zahlen: 0,07768 bei 0°, 0,1574 bei 39° und 0,2885 bei 70°. Das normale capronsaure Calcium ⁴⁾ ergab: $L = 2,727 - 0,01475 (T - 0,7) + 0,0002203 (T - 0,7)^2$, berechnet aus den Daten: 2,727 bei 0,7°, 2,484 bei 38,5° und 2,847 bei 75°; das normale capronsaure Barium: $L = 9,47 - 0,08975 (T - 0,5) + 0,0014983 (T - 0,5)^2$, berechnet aus: 9,47 bei 0,5°, 8,136 bei 33° und 9,714 bei 63°. — Die Zahlen endlich für die Salze der Diäthyllessigsäure waren: diäthyllessigsäures Silber: $L = 0,402 + 0,000847 (T - 0,7) + 0,000038 (T - 0,7)^2$, berechnet aus: 0,402 bei 0,7°, 0,494 bei 40° und 0,6651 bei 73,5°; sowie für diäthyllessigsäures Calcium:

¹⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 746. — ²⁾ Monatsh. Chem. 9, 589 bis 601; Wien. Akad. Ber. (II. b.) 97, 563. — ³⁾ JB. f. 1885, 99 f. — ⁴⁾ Vgl. JB. f. 1873, 588 (Lieben und Rossi); siehe auch Lieben und Janacek. Ann. Chem. 187, 126 f. (letzte Notiz ist in den JB. f. 1877 nicht übergegangen).

$L = 30,119 - 0,2617 (T - 0,7) + 0,001498 (T - 0,7)^2$, berechnet aus: 30,119 bei $0,7^\circ$, 21,152 bei $47,5^\circ$ und 19,126 bei $71,5^\circ$. Die Löslichkeit von *diäthyllessigsäurem Baryum*, welches sich erst aus der syrupdicken Lösung in starken Krusten ansetzt, die bei weiterem Trocknen verwittern, war eine so große, daß von ihrer Bestimmung Abstand genommen werden mußte.

V. P. Michailow¹⁾ hat Seine²⁾ Arbeiten über die Fällbarkeit von *Albuminlösungen* durch Salze nunmehr vom allgemein theoretischen Gesichtspunkte aus weiter verfolgt, resp. derartige *Lösungen* auf einen *Gleichgewichtszustand* geprüft. Er zeigte, daß die *Sulfate* der Metalle der ersten (Mendelejeff'schen) Gruppe und deren Homologe, wenn sie in einer Menge von $\frac{1}{30}$ ccm gesättigter Lösung einem Gemisch von 5 ccm vierfach verdünnten Eiweißes mit 3 ccm 95 procentiger Essigsäure hinzugefügt werden, das Eiweiß fast momentan zur Gerinnung bringen, und rascher, als dies bei Nitraten und Chloriden der Fall ist. Bei verschiedenen Salzen der gleichen Säure hängt ihre eiweißgerinnende Kraft vom Atomgewichte des Metalls der betreffenden Basis ab. Chloride werden nach ihm leichter zersetzt als Nitrats resp. Sulfate und wird dies dadurch erklärt, daß die Sulfate, namentlich die *sauren Sulfate*, die besten Eiweißgerinner sind. — Auch die Zersetzbarkeit der aus *Tropäolin 00³⁾* und Säuren erhaltenen, verschiedenen Färbungen durch Lösungen von Salzen der Metalle der ersten und zweiten Gruppe (Mendelejeff'scher Anordnung) wurde von ihm studirt; wobei Er fand, daß, wenn eine einprocentige Lösung von *Essigsäure* oder *Milchsäure* zunächst mit einer 0,025 procentigen Tropäolinlösung orange gefärbt und danach mit den betreffenden Salzlösungen versetzt wurde, die resultirende Färbung am leichtesten durch Ammonsalze, sodann in abnehmender Reihenfolge durch Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Baryum-, chlorwasserstoffsäure, salpetersäure und endlich schwefelsäure Salze sich zerstören liefs.

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 1195 (Ausz.). — ²⁾ Vgl. z. B. JB. f. 1884, 1415 f. f. 1885, 1890 f. — ³⁾ JB. f. 1884, 843.

P. de Heen¹⁾ bestimmte die Aenderung des *Reibungscoefficienten fester Verbindungen* mit der *Temperatur*, und zwar mit Hülfe eines *Apparates*, der im Wesentlichen aus einem mit Oel gefüllten, langgestreckten, kupfernen Behälter bestand, durch dessen oberen Theil eine Röhre *a* lief, innerhalb welcher ein fester Körper (in Form eines Cylinders) *c* bewegt werden konnte. Diese Bewegung geschah mit Hülfe eines Gewichts, das über eine Rolle lief (ohne Reibung, nach einer besonderen Vorrichtung) und mittelst eines sehr dünnen Drahtes an dem zur Untersuchung kommenden Körper befestigt war. Zur Ausführung der Operation wird das Oel des Behälters auf eine bestimmte Temperatur gebracht, bei einem bestimmten Zeitmoment die Bewegung in Gang gesetzt und die Zeit, innerhalb welcher der Körper *c* die Röhre der Länge nach passirt hatte, gemessen. Bezeichnet man nun mit *v* die Geschwindigkeit des sich ohne Reibung bewegenden Cylinders *c* unter der Wirkung des Gewichtes *P* und mit *v'* diejenige mit der Reibung *f*, so besteht die Gleichung $P/(P-f) = v/v'$. Werden andererseits mit *M* resp. *M'* die Massen der Röhre *a* bezeichnet (innerhalb welcher die reibende Bewegung von *c* vor sich geht und deren Gewicht gleich *P'* ist) resp. des Gewichtes *P*, so hat man die Beziehung $v = gM/(M + M')$. Stellt sodann *t* die Zeit vor, welche *c* gebrauchte, um *a* der Länge nach zu durchlaufen, so ist $v' = l/t^2$, und man erhält, indem man für *v* und *v'* die Werthe einsetzt: $\frac{P}{P-f} = \frac{gM/(M + M')}{l/t^2} = \frac{gP/(P + P')}{l/t^2}$; woraus kommt: $f = P - [l(P + P')/gt^2]$. Die angestellten Versuche betrafen die Reibung von *Messing* auf *Messing*, *Glas* auf *Glas* und *Eisen* auf *Messing*; die Resultate derselben für die Temperaturen von 0 bis 300° sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ Belg. Akad. Bull. [3] 16, 57.

Temperaturen	0°	20°	50°	100°	150°	200°	250°
I.							
Messing auf Messing	t	$= 2,20''$	$2,03''$	$1,78''$	$1,38''$	$0,98''$	$1,2''$
$P' = 105,95 \text{ g}$; $P = 47,71 \text{ g}$	f_t, f_0	$= 1,000$	$0,987$	$0,966$	$0,904$	$0,752$	$0,632$
bis 250°; 82,41 g von 250° bis 300°							
II.							
Glas auf Glas	t	$= 1,24''$	$1,20''$	$1,14''$	$1,04''$	$0,95''$	$0,82''$
$P' = 142,15 \text{ g}$; $P = 34,70 \text{ g}$	f_t, f_0	$= 1,000$	$0,971$	$0,926$	$0,828$	$0,637$	$0,480$
III.							
Eisen auf Messing	t	$= 2,4''$	$2,3''$	$2,1''$	$1,84''$	$1,56''$	$1,31''$
$P' = 93,40 \text{ g}$; $P = 34,7 \text{ g}$	f_t, f_0	$= 1,000$	$0,995$	$0,982$	$0,958$	$0,919$	$0,862$
bis 200°; — 59,17 g von 250° bis 300°							

l war in allen Fällen $= 0,85 \text{ m}$; die höheren Gewichte für den Versuchen I. und III. mußten deshalb gewählt werden mit dem niederen bei steigender Temperatur nicht mehr angewendet werden konnte. Im Allgemeinen erhellt also aus den Resultaten, daß die Reibung sich vermindert, wenn die Temperatur oberhalb 200° ist jedoch das Umgekehrte der Fall, welche Erscheinung indessen daher rühren dürfte, daß die Moleküle der Körper in ihre einzelnen Moleküle zerfallen („phénomène de grippement“).

C. Barus¹⁾ schrieb eine Abhandlung wesentlich mechanischen Inhalts über die *Viscosität fester Körper (Stahl, Platin u. s. w.)*, welche mehrfach Bezug nimmt auf Seine²⁾ Arbeit über die Härten von Stahl und die ferner die elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften der Verbindungen in ihrer Beziehung zur Viscosität (elastische Nachwirkung u. s. w.) erörtert. Späteres Chemisches ist aus der Abhandlung nicht hervorzuheben.

Die Arbeit Desselben³⁾ über das Ausglühen von Stahl ist eine Ergänzung der obigen; auch hieraus können spätere chemische Resultate nicht verzeichnet werden.

W. Müller-Erzbach⁴⁾ hat weitere⁵⁾ Untersuchungen über den Gleichgewichtszustand mitgeteilt, welcher sich in der Wi-

¹⁾ Sill. Am. J. [3] 36, 178 bis 208; Phil. Mag. [5] 26, 183 bis 211.

²⁾ JB. f. 1887: technische Chemie, S. 2518. — ³⁾ Phil. Mag. [5] 26, 3403. — ⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 113. — ⁵⁾ JB. f. 1887, 260 f.

hine zwischen verdünnter *Schwefelsäure* und wasserhaltigen *n*, wenn beide in einem verschlossenen Raume auf einander *n*, einstellt. Ein solcher Gleichgewichtszustand wurde bereits der Dissociation von Salzhydraten ¹⁾ über concentrirter Schwefel- von Ihm gefunden, und zwar bei mehreren, denen Er nun- noch das *unterschwefligsaure Natrium* sowie das *essigsäure* anreichte. Nach der früher ²⁾ erwähnten Methode sind fol- e Werthe für die Spannung des Natriumthiosulfit erhalten en:

temperatur	11,8°	11,5°	12,2°	11,4°	12,8°
elat. Spannung	0,265	0,25	0,24	0,26	0,25

Ausführung der Operation wurde nunmehr in eine 500 ccm- che, welche durch einen eingefetteten Glasstöpsel verschließbar ein weites Probirrohr mit 5,441 g unterschwefligsaurem Natron ben und die Flasche zu einem Drittel mit Schwefelsäure spec. Gewicht 1,442 (54,4 procentig) bei 16° angefüllt. Vor Versuche hatte das Salz 0,82 Mol. Wasser durch Verdunsten ren; an die concentrirte Säure gab es (aus dem Probirrohr) 1,7° in 24 Stunden 47 mg Wasser ab. Neben der obigen Schwe- ure verlor nunmehr das Thiosulfit zwischen 11,2 und 12,5° eben Tagen 7,6 mg Wasser; dasselbe besitzt aber nach Obigem rhalb dieser Temperatur die relative Spannung von etwa während diejenige der 54,4 procentigen Schwefelsäure 0,242 ägt, wie folgende Tabelle lehrt.

Specifisches Gewicht der verdünnten Schwefelsäure.

Spec. Gew.	Procent- gehalt	Temperatur	Relative Spannung
1,310	40,5	16,2°	0,54
1,392	49,3	9,8	0,32
1,401	50,2	8,8	0,31
1,439	54,1	14,7	0,245
1,447	54,7	15,6	0,24

¹⁾ JR. f. 1884, 131. — ²⁾ Daselbst.

Fügt man der Schwefelsäure Wasser bis zum spec. Gewicht 1,43 hinzu, so wird der Dampfdruck derselben bis 0,26 erhöht und bringt man jetzt das Thiosulfit daneben, so hält sich sein Gewicht drei Tage lang unverändert. Wird aber nun mit dem Wasserzusatz, d. i. Erhöhung des Dampfdruckes der Säure, fortgefahren, so tritt, wenn die Spannung derselben 0,30 erreicht hat, die umgekehrte Erscheinung ein: nicht das Salz, sondern die Schwefelsäure verliert Wasser und hatte sich das Gewicht von jenem nach 24 Stunden um 1 mg vergrößert. Weiter fortgeführte Verdünnungen der Säure führten auch dem Salz mehr Wasser (wenn auch nur langsam) hinzu und selbst bei Erhöhung der Temperatur auf 41° nahm das Salz noch innerhalb sechs Stunden aus der Schwefelsäure 1,2 mg Wasser auf; erst bei einer Temperatur von $\pm 59^{\circ}$ trat wieder der umgekehrte Process ein, so daß das Salz innerhalb 17 Stunden 37 mg Wasser an die Schwefelsäure verlor. In diesem Zustande verharrete das Salz, nachdem es flüssig geworden, selbst bei nunmehr erfolgender Abkühlung und Erstarrung längere Zeit, so daß es erst vom sechsten Tage an wieder aus der Atmosphäre der Schwefelsäure regelmäßig Wasser aufnahm. Das Beharren der Salze im Zustande vorausgehender, leichterer Zersetzbarkeit, welches von Ihm¹⁾ insbesondere beim Kupfervitriol, sodann auch beim Natriumphosphat beobachtet wurde, tritt demnach beim *unterschweflig-sauren Natrium* besonders deutlich hervor. — Die Versuche mit *essigsauerm Blei* sollten hauptsächlich die Thatsache aufklären, daß (wie aus dem Vorstehenden erhellt) von dem Salze erst dann Wasser aufgenommen wird, wenn in der Atmosphäre derselben ein nicht unerheblicher Ueberdruck über die Dissociationsspannung erreicht ist. Das hierzu dienende Bleiacetat war ein innerhalb einer weiten Flasche verwittertes Präparat, so daß von seinem Krystallwasser (im normalen Zustande) etwa 4 Proc fehlten. Dasselbe besaß gegenüber dem normalen Salz, dessen relative Spannung zu 0,34 gefunden wurde (als Maximalwert bei $14,9^{\circ}$), folgende Tensionswerthe:

¹⁾ Vgl. die JB. f. 1884, 131 ausgezogene Abhandlung

Temperatur	Relative Spannung	Temperatur	Relative Spannung
11,3°	0,36	11,4°	0,37
11,5	0,40	11,3	0,40
12,2	0,40	14,0	0,38
11,4	0,38	14,1	0,44
11,8	0,41		

diesem verwiterten Salz kamen resp. 8,317 und 6,607 g zur Zersetzung, und zeigte sich zwar, daß jetzt die Reaction, einerseits Wasserabgabe an die mehr und mehr verdünnte Schwefelsäure, andererseits der Wasseraufnahme aus letzterer, nach weiterer Verdünnung, regelmässiger und allmählicher verlief, daß die beim Natriumthiosulfit beobachtete Erscheinung nicht, wonach auf eine relativ höhere Temperatur erhitzt werden mußte, um die Umkehrung der Reaction (Wasseraufnahme des Salzes), zu erwirken. Bei dem Bleiacetat konnte im Gegentheil die Umkehrung, nachdem es zuvor gegen eine Säure in der Verdünnung von 1,337 spec. Gewicht bei 9,3° keine Einwirkung gezeigt hatte, schon zwischen 18 und 19° constatirt werden, so daß beim fortgesetzten Erwärmen auf 26° bereits 2,4 resp. 3,6 mg Wasser vom Salz innerhalb zwölf Stunden abgegeben wurden. Beim Abkühlen blieb jedoch dann das Gewicht des Salzes bei seiner Durchschnittstemperatur von 15,4° drei Tage lang unverändert und auch durch Abkühlen auf 11,5° wurde es nicht verändert. Daß demnach eine derartige Temperaturänderung (von 18 auf 11,5°) vorgenommen werden konnte, ohne eine Reaction hervorzurufen, innerhalb welcher Wärmegrenzen natürlich das Salz verschiedene Dampfspannung hat, zeigt nichtsdestoweniger, daß es eine Verbindung mit abnorm hoher Dissociationsspannung, wie das Bleiacetat, durch einen Ueberdruck in seiner Atmosphäre für die erneute Wasseraufnahme wieder fähig gemacht werden kann. — Endlich wendete er sich gegen eine Ansicht von Warburg und Ihmori, welche¹⁾ in Ihren Versuchen über

die Dampfspannung der Wasserhaut den im Vergleich zu einer Kochsalzlösung geringeren Dampfdruck derselben auf Steinsalz zurückführten auf die chemische Anziehung geringer Mengen von in dem Steinsalz vorhandenem Chlormagnesium. Er führte eine entsprechende Versuchsreihe für die Dampfspannung von *Kochsalzlösungen* aus, welche zeigte, daß selbst Zusätze von bis zu 20 Proc. an Magnesiumsalz auf diese Dampfspannung von so gut wie keiner Einwirkung waren.

Eine Abhandlung von Demselben¹⁾ über den *Krystallwassergehalt* der *Alaune* richtet sich gegen eine Arbeit von Lescoeur und Mathurin²⁾, welche die Werthe für den *Dampfdruck* des *Kalialauns* wesentlich von Seinen³⁾ Ergebnissen abweichend gefunden hatten. Jene bedienten sich indeß der barometrischen Messungsmethode, während Ersterer den Dampfdruck mittelst einer Schwefelsäure von bestimmter Spannung maß, welche nunmehr bis zu einer gewissen Grenze resp. Erhöhung ihrer Spannung das Krystallwasser des Alauns anzog. Danach verlor dieser (3,129 g) über Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,6297, deren statisch gemessene Spannung 0,067 bei 16°, resp. 0,064 bei 35° (nach Regnault) beträgt, eine entsprechende Menge Wasser (13 mg bei 37 bis 39° in 15 Stunden, sodann 3,5 mg bei 27 bis 28° in 24 Stunden), während eine bis zum spec. Gewicht 1,607 verdünnte Schwefelsäure mit der Spannung 0,085 kein Wasser mehr aus dem Alaun anzog. Umgekehrt nahm der so entwässerte Alaun erst aus einer Schwefelsäure mit der Spannung 0,25 und darüber, und zwar erst innerhalb der Temperatur 22 bis 27° Wasser auf. — Müller-Erbach kommt daher zum Schluß, daß die eigentliche *Dissociationsspannung* der krystallwasserhaltigen Salze durch die statische Methode nicht bestimmt werden könne, vielmehr nur der Ueberdruck, der an Wasserdampf vorhanden sein muß, damit derselbe vom Salze gebunden werde.

A. Étard⁴⁾ hat für folgende *Sulfate* die Eigenschaft constatirt, daß ihre *Löslichkeit* mit wachsender Temperatur nicht

¹⁾ Ber. 1898, 3538. — ²⁾ Dieser JB.: anorgan. Chemie. — ³⁾ Dieser JB.: Thermochemie (Dissociation). — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 206, 740.

regelmässig zunimmt, sondern dem Natriumsulfat analog bis zu
 einer gewissen Temperaturgrenze wächst, um darüber hinaus
 wieder abzunehmen. Diese Grenze liegt bei den *schwefelsauren*
 Salzen des *Cadmiums*, *Zinks*, *Mangans* und *Eisens* unterhalb
 0°, bei den übrigen der untersuchten Verbindungen oberhalb
 dieser Temperatur. *Schwefelsaures Zink* löst sich bei -5° in
 1 molekularen Verhältniss $\text{ZnSO}_4 : 24 \text{H}_2\text{O}$; bei 81° ist dasselbe
 $\text{H}_2\text{O} : 8,9 \text{H}_2\text{O}$; so dass, wenn Y die Löslichkeit bezeichnet, die
 zwischen den Grenzen -5 und $+81^\circ$ wird: $Y_{+81^\circ}^{-5^\circ} = 27,6$
 $0,2604 t$. Von 81° jedoch an ist eine Abnahme der Löslichkeit
 zu constatiren, gemäss der Formel $Y_{178^\circ}^{81^\circ} = 50,0 - 0,2244 t$, so dass
 bei 180° der Gehalt der Lösung an Salz der gleiche ist wie bei
 81° . Diese Löslichkeitsabnahme oberhalb 81° giebt sich kund
 durch die Abscheidung eines Salzes in harten, porcellanartigen,
 in Wasser unlöslichen Krystallen, der Formel $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Schwefelsaures Mangan fand sich das Verhältniss MnSO_4
 H_2O bei -8° ; sodann $\text{MnSO}_4 : 9 \text{H}_2\text{O}$ bei 57° ; innerhalb
 dieser Temperaturgrenzen wird mithin die Löslichkeit dieses
 Salzes $Y_{+57^\circ}^{-8^\circ} = 30,0 + 0,2828 t$. Von 57° an setzt sich ein Salz
 der Formel $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in sehr harten, porcellanartigen, rosa-
 benen, in Wasser unlöslichen Krystallen ab und entspricht
 da an bis 150° die Löslichkeit der Gleichung $Y_{150^\circ}^{57^\circ} = 48,0$
 $0,4585 t$, so dass bei 161° dieselbe gleich Null wird. In der
 That zeigte sich auch dem entsprechend, dass eine auf 180° er-
 zeugte Mangansulfatlösung gar kein Salz mehr enthielt. Für
schwefelsaures Kalium fand sich zwischen 0 und 163° die Löslichkeits-
 gleichung repräsentirt durch $Y_{163^\circ}^{0^\circ} = 7,5 + 0,1070 t$; von da an
 nimmt freilich die Löslichkeit des Salzes nicht zu, aber ebensowenig
 ab. Die Lösung wird dann durch das molekulare Verhältniss
 $\text{K}_2\text{SO}_4 : 28,0 \text{H}_2\text{O}$ repräsentirt, und zwar bis zu 220° , oberhalb
 welcher Temperatur kein Versuch mehr gemacht wurde. *Schwefel-*
saures Eisen zeigt die Eigenthümlichkeit, dass seine Löslichkeit
 einmal die Richtung ändert; sie wächst, bleibt constant und
 fällt nunmehr wieder, ehe sie gleich Null wird. Der ganze Process
 zieht sich zwischen -2 und $+156^\circ$, und zwar wächst zunächst
 die Löslichkeit rapide bis 65° , so dass man als molekulares Ver-

hältniß hat $\text{FeSO}_4:59,1 \text{ H}_2\text{O}$ bei -2° , sowie $\text{FeSO}_4:14,0 \text{ H}_2\text{O}$ bei 65° . Die Löslichkeitsgleichung ist daher $Y_{+65^\circ}^{-2^\circ} = 13,5 + 0,3784 t$. Zwischen 65 und 98° bleibt diese Löslichkeit constant gleich dem letzteren Verhältniß: $\text{FeSO}_4:14 \text{ H}_2\text{O}$. Oberhalb 98° tritt dann rapide Abnahme ein, so daß die Gleichung besteht: $Y_{+150^\circ}^{98^\circ} = 37,5 - 0,6685 t$. Für $t = 156^\circ$ ist $Y = 0$. *Schwefelsaures Cadmium* löst sich zwischen 0 und 68° gemäß $Y_{68^\circ}^{0^\circ} = 35,7 + 0,2160 t$ mit dem molekularen Verhältniß $\text{CdSO}_4:20,8 \text{ H}_2\text{O}$ bei 0° und $\text{CdSO}_4:11,3 \text{ H}_2\text{O}$ bei 68° . Jenseits 68° bis 200° wird die Löslichkeit gleich $Y_{200^\circ}^{68^\circ} = 50,6 - 0,3681 t$, welche Formel für $t = 207^\circ$ $Y = 0$ giebt. — *Schwefelsaures Magnesium* zeigt das Löslichkeitsverhältniß $\text{MgSO}_4:25,8 \text{ H}_2\text{O}$ bei 0° und $\text{MgSO}_4:7 \text{ H}_2\text{O}$ bei 123° , wonach die Gleichung gilt: $Y_{123^\circ}^{0^\circ} = 20,5 + 0,2276 t$. Bei 123° besitzt mithin die Lösung die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes. Danach hat man $Y_{170^\circ}^{123^\circ} = 48,5 - 0,4403 t$, also eine Löslichkeitsabnahme, die bei 233° $Y = 0$ setzt. *Schwefelsaures Lithium* gab folgende Daten: $Y_{-10,5^\circ}^{-20^\circ} = 18,5 + 0,8421 t$, sodann $Y_{+100^\circ}^{-10,5^\circ} = 26,5 - 0,0274 t$, also eine, wenn auch sehr langsame Abnahme der Löslichkeit zwischen den letzteren Grenzen. Man kann daher die letztere für diese Temperaturen nach dem Verhältniß $\text{Li}_2\text{SO}_4:18,3 \text{ H}_2\text{O}$ zur Darstellung bringen. Für *schwefelsaures Rubidium*, dessen Löslichkeit bis jetzt nicht bekannt war, wurden folgende Daten beobachtet: $\text{Rb}_2\text{SO}_4:40,9 \text{ H}_2\text{O}$ bei 0° und $\text{Rb}_2\text{SO}_4:21,3 \text{ H}_2\text{O}$ bei 49° . Innerhalb dieses Intervalls ist $Y_{49^\circ}^{0^\circ} = 26,5 + 0,2959 t$. Oberhalb 49 bis 170° gilt sodann $Y_{170^\circ}^{49^\circ} = 41,0 + 0,0661 t$. *Selensaures Kalium*, dessen Löslichkeit ebenfalls bis jetzt unbekannt war, gab $Y_{+100^\circ}^{20^\circ} = 52,0 + 0,0250 t$. Bei 0° besteht das Verhältniß $\text{K}_2\text{SeO}_4:11,3 \text{ H}_2\text{O}$. Endlich fand Er noch für *Selenig-säureanhydrid* $Y_{+140^\circ}^{-3^\circ} = 45,0 + 0,7692 t$. — Der Proceß der Löslichkeit der in Rede stehenden Sulfate ¹⁾ kann nach Ihm mit demjenigen der Aetherification verglichen werden, da offenbar anfangs (dem Stadium der Zunahme) eine bestimmte Menge

¹⁾ Vgl. auch die Löslichkeit der früher untersuchten Salze: JB. f. 1884, 128 f.

Wasser ausgeschieden wird, welche eine neue Portion Salz zu lösen vermag; später, nachdem das Maximum erreicht ist, tritt umgekehrte Zustand (der Verseifung) ein, es setzt sich Salz und das Wasser nimmt mehr und mehr an der Feststellung des allgemeinen Gleichgewichtszustandes Theil, in welchem das Salz es nicht mehr von Neuem zu binden vermag.

W.A. Shenstone und J. Tudor Cundall¹⁾ untersuchten den Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung und Löslichkeit des *Calciumsulfathydrats* und des *Calciumoxydhydrats*, speciell die Erörterung der Fragen, ob allgemein Hydratbildung bei der Lösung von Salzen stattfindet, ob bei höherer Temperatur wirklich eine Lösung bestehende Hydrate in eben dieser Lösung zersetzt werden u. s. w. Was zunächst die Entwässerung des wasserigen Calciumsulfats (*Gyps*) betraf, so zeigte sich, daß Ihre Untersuchungen nicht besonders mit denjenigen von Hannay²⁾ übereinstimmen, weil sie durch die Beobachtung kleiner Aenderungen das Gesamtverhalten des Körpers gegenüber den früheren Beobachtungen verändert fanden. Der Gyps, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wurde von Ihnen selbst bereitet und innerhalb eines mit zwei offenen Hälsen versehenen Glaskolbens (welche letztere etwas Luftswolle enthielten) der Einwirkung von trockener Luft ausgesetzt, und zwar bei 70°, 100° und 150° resp. dunkler Rothgluth, bis wenig bis zur Gewichtsconstanz. Ein zweites Experiment wurde fast gleicher Weise mit „*Selenit*“ (ebenfalls Calciumsulfat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ausgeführt und sind die gemeinschaftlichen Resultate in folgender Tabelle enthalten.

Temperatur	Gesamtverlust in Proc. aus künstlichem Gyps	Gesamtverlust in Proc. aus Selenit
70°	20,67	19,99
100	20,89	—
150	21,07	20,45
dunkle Rothgluth	—	20,67

¹⁾ Chem. Soc. J. 53, 544. — ²⁾ In der JB. f. 1877, 139 ausgezogenen Angabe.

Da die Formel $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20,9 Proc. Wassergehalt erfordert, so ist demnach schon bei 70° dieses Salz beinahe auszutrocknen. Bei der gleichen Temperatur ist ferner die Löslichkeit desselben erheblich geringer als bei 35° , wobei es wahrscheinlich Maximum der Löslichkeit besitzt. Dafs auch schon bei 40° Gyps in trockener Luft Wasser verlieren kann, ergab ein anderer Versuch, wonach etwa 3 Proc. desselben bei dieser Temperatur innerhalb 144 Stunden entwichen. Haunay (l.c.) dagegen hat aus Seinen Experimenten geschlossen, dafs dieses Sulfat erst bei 118° merklich Wasser verliere. Ein analoges Resultat ergab sich nach Ihnen auch für *Selenit*, welcher bei 70° in trockener Luft nach 36 Stunden statt der obigen Zahl 20,14 Proc. Wasser verlor, während er in gleicher Temperatur nach 3 Stunden nur 0,94 Proc. nach 15 Stunden jedoch schon 9,73 Proc. (also fast die Hälfte) Wasser abgegeben hatte. Der gleiche Körper verlor jedoch schon bei 100° , wenn gewöhnliche, d. h. nicht besonders getrocknete Luft im langsamen Strome über ihn strich, nach 3 Stunden 0,04, nach 9 Stunden 0,85, nach 15 Stunden 8,30, nach 24 Stunden 14,69 und nach 39 Stunden erst 14,93 Proc. Wasser. Endlich zeigte sich noch, dafs auch „Selenite“ der gleichen Zusammensetzung, aber verschiedener Herkunft, sich nicht gleich, wie unter sich, noch gegenüber künstlichem Gyps, bei höherer Temperatur verhalten. Folgende Tabelle giebt die betreffenden Daten für 100° in Procenten Wasser.

Zeit	Künstlicher Gyps	Selenit T	Selenit M
2 Stunden	4,3	1,3	1,0
4 „	15,0	7,8	5,8
6 „	15,8	11,5	10,0
8 „	15,8	13,8	12,8

Allgemein kann man hiernach also sagen, dafs das *Hydrat Calciumsulfat* in trockener sowohl als auch feuchter Luft weniger beständig ist, als bisher angenommen wurde. Es scheint mir, dafs diese Verbindung aus Molekularaggregaten von grosser

stabilität besteht, so daß ihre Dissociation erst allmählich von unten gehen kann. Es scheint ferner die verminderte Löslichkeit des Sulfats für heißes Wasser, gegenüber demjenigen von CaSO_4 nicht minder aus seiner Eigenschaft hervorzugehen, verschiedene Hydrate zu bilden. — Was endlich das Verhalten von Calciumhydroxyd betrifft, so constatirten Sie, daß dasselbe, nach dem Trocknen bei 16° in kohlensäurefreier Luft, wenn es nunmehr längere Zeit hindurch innerhalb eines trockenen Luftstromes (bei allmählich ansteigenden) Temperatur von 70 bis 150° ausgesetzt wurde, nur $0,3$ Proc. Hydratwasser verlor. Zugleich stehen Sie gegenüber den geläufigen Ansichten, daß das Kalhydrat in heißem resp. überhitztem Wasser weniger löslich sei als in kaltem. Mit Hülfe des früher ¹⁾ erwähnten Platinrohres (das erschien bei dem Versuch als unzweckmäßig, wegen der Angriffsbarkeit desselben durch Kalk) ergab sich die Löslichkeit von 1 Thl. in 3081 Thln. Wasser bei 150° , dagegen von 1 Thl. in 640 Thln. desselben bei 19° .

Die Arbeit von J. H. van't Hoff ²⁾ über die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen ist im Auszuge auch in andere Zeitschriften ³⁾ übertragen.

P. Duhem ⁴⁾ hat in einer erneuten Abhandlung über den osmotischen Druck ⁵⁾ die Angriffe gegen die Sätze van't Hoff's ⁶⁾ zurückgenommen und leitete Er ferner folgende Regeln auf Grund der Lehre vom thermodynamischen Potential ab: Der Druck p' , welcher auf eine *Salzlösung* ausgeübt werden muß, um dieselbe bei der Temperatur T mit Wasser unter dem Drucke p im osmotischen Gleichgewicht zu erhalten, hat denjenigen Werth, für welchen die Potentialfunction des Wassers im Inneren der Lösung gleich der Potentialfunction des reinen Wassers unter dem Drucke p wird. Besteht zwischen einer Lösung und reinem Wasser osmotisches Gleichgewicht, so muß der Druck in ersterer

¹⁾ Fildes und Shenstone, JB. f. 1885, 104. — ²⁾ JB. f. 1887, 189. —

³⁾ Phil. Mag. [5] 26, 81; in ganz kurzen Umrissen auch Chem. News 57,

⁴⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 312. — ⁵⁾ JB. f. 1887, 191. — ⁶⁾ Dasselbst,

24.

größer sein wie der im Wasser und muß ferner mit der Concentration wachsen. *Isotonische* ¹⁾ Lösungen haben bei gleicher Temperatur nahezu gleiche *Dampfspannungen*, sowie auch gleiche *Gefrierpunkte* ²⁾.

Die Arbeit von Gouy und G. Chaperon ³⁾ über das *osmotische Gleichgewicht* ist ausführlich in der unten angegebenen Quelle ⁴⁾ mitgetheilt.

H. de Vries ⁵⁾ hat Seine ⁶⁾ Versuche über die *isotonische Concentration* unter dem Titel: „*osmotische Versuche mit lebenden Membranen*“ ausführlich mitgetheilt. Er machte jedoch in dieser Mittheilung noch auf einige Beziehungen des isotonischen Coëfficienten zu anderen physikalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen aufmerksam und stellte demzufolge aus der Abhandlung von Tammann ⁷⁾ über die Dampfensionen von Lösungen die von Diesem gefundenen Daten für die molekulare Erniedrigung der Dampfspannung, sowie die nach Raoult ⁸⁾ bestimmte molekulare Gefrierpunktserniedrigung mit den isotonischen Coëfficienten zusammen, folgender Tabelle gemäß:

Substanz	Isotonische Coëfficienten $\times 100$	Molekulare Erniedrigung	
		des Gefrier- punkts $\times 10$	der Dampf- spannung $\times 1000$
Glycerin	178	171	—
Invertzucker	181	185	—
Rohrzucker	188	193	—
Äpfelsäure	198	187	178
Weinsäure	202	195	188
Citronensäure	202	193	197
Schwefels. Magnesium .	196	192	156
Salpeters. Kalium . . .	300	308	267
Salpeters. Natrium . . .	300	337	296

¹⁾ de Vries, JB. f. 1884, 115 f. — ²⁾ Vgl. Tammann, diesen JB., S. 271 f. — ³⁾ JB. f. 1887, 187. — ⁴⁾ Ann. chim. phys. [6] 13, 120. — ⁵⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 415. — ⁶⁾ JB. f. 1881, 115 f.; siehe auch diesen JB., S. 211 ff. — ⁷⁾ Dieser JB., S. 185 ff. — ⁸⁾ JB. f. 1885, 41 f., 97 f.

Substanz	Isotonische Coëfficienten $\times 100$	Molekulare Erniedrigung	
		des Gefrier- punkts $\times 10$	der Dampf- spannung $\times 1000$
Chlorkalium	287	336	313
Natrium	305	351	330
Ammonium	300	348	318
Berg. Kalium	300	345	331
Mar. Kalium	393	450	372
See-fels. Kalium . . .	391	390	351
Mar. Kalium	399	363	388
Schwefel. Magnesium . .	433	488	513
Calcium	433	466	517
Thronens. Kalium . . .	501	—	499

Hiernach würden also Lösungen gleicher *osmotischer Kraft* auch gleiche molekulare *Gefrierpunktserniedrigung* und die gleiche *Dampfspannung* besitzen. — Ferner ergaben sich Beziehungen zwischen dem isotonischen Coëfficienten und dem *Leitungsvermögen*. (s. nach Arrhenius¹⁾ die Moleküle der in Wasser gelösten Stoffe bei entsprechender Verdünnung zum großen Theile dissoziirt sind, eine solche Dissociation aber nur die Elektrolyte erlangen können, so sind offenbar die letzteren es, welche die Ausnahmen der van't Hoff'schen²⁾ Gesetzmäßigkeit für den osmotischen Druck vorstellen. Wenn nun die isotonischen Coëfficienten (deren Einheit etwa einem Grammmolekül auf 10 Liter entspricht) das Maß für den osmotischen Druck geben (bei den Temperaturen 10 bis 15° und den entsprechenden isotonischen Concentrationen), so läßt sich mit Hülfe dieser Zahlen nach einer Dissociationstheorie der Grad der *Dissociation* der entsprechenden Moleküle berechnen. Denn es ist hiernach für Elektrolyte in verdünnter wässriger Lösung der osmotische Druck nicht den in der Volumeinheit gelösten Molekülen, sondern proportional der Summe der nicht dissociirten Moleküle und der

¹⁾ JB. f. 1887, 205. — ²⁾ JB. f. 1887, 189.

Ionen. Zur Durchführung einer derartigen Berechnung sind die isotonischen Coëfficienten auf eine andere Einheit, nämlich auf 100 für einen Nichtleiter umgerechnet. In folgender Tabelle sind die betreffenden Zahlen gegeben, wobei zu bemerken ist, dass die Zahlen für Aepfelsäure, Weinsäure und oxalsaures Kalium den Angaben von Arrhenius¹⁾ entnommen sind.

Substanz	Concentration in Aeq.	Summe d. Mol. u. Ionen, berechnet aus dem		Differenz	Anzahl der dissociirten Moleküle
		isotonischen Coefficienten	elektrischen Leitungs- vermögen		
I. Nichtleiter.					
Glycerin	—	100	100	—	0
Invertzucker	—	106	100	— 6	0
Rohrzucker	—	101	100	— 1	0
II. Leiter.					
Äpfelsäure	—	111	107	— 4	7
Weinsäure	—	113	111	— 2	11
Schwefels. Magnesium .	0,4	110	135	+ 25	35
Salpeters. Kalium . . .	0,13	169	180	+ 11	80
Salpeters. Natrium . . .	0,13	169	173	+ 4	73
Chlorkalium	0,2	169	184	+ 15	84
Chlornatrium	0,16	171	182	+ 11	82
Chlorammonium	0,13	169	185	+ 16	85
Eisigs. Kalium	0,13	169	181	+ 12	81
Oxals. Kalium	—	221	232	+ 11	66
Schwefels. Kalium . . .	0,2	219	234	+ 15	67
Chlormagnesium } . . .	0,18	213	246 *)	+ 3	73
Chlorcalcium }					

*) NB. Leitungsvermögen von BaCl_2 .

Die Uebereinstimmung in den betreffenden Zahlen ist zwar keine durchgängig gute, indess können die gefundenen Gröfsen doch

¹⁾ In der JB. f. 1887, 265 ausgezogenen Abhandlung.

allgemein als Stütze gelten für den Satz, daß der osmotische Druck von der Summe der nicht dissociirten Moleküle und der Ionen bestimmt wird; die erhebliche Abweichung für Magnesiumsulfat ist nicht aufgeklärt. — Endlich versuchte Er, ausgehend von der offenbar zulässigen Annahme, daß Lösungen, welche zur gleichen osmotischen Gruppe gehören, eine gleiche Anzahl Moleküle in der Volumeinheit enthalten, auch das *Molekulargewicht* der betreffenden Substanzen, durch Vergleichung mit dem bekannten Molekulargewicht eines anderen, natürlich osmotisch wirksamen Körpers, zu bestimmen. Auf diese Weise fand Er für das Molekulargewicht der *Raffinose* eine Zahl (595.7), welche mit der von Loiseau¹⁾ und Scheibler²⁾ gegebenen (594, entsprechend $\text{H}_2\text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) leidlich übereinstimmt, indem Er constatirte, daß eine Lösung von 5.957 procentiger krystallisirter Raffinose tononisch mit einer solchen war, welche 0.1 Mol. Rohrzucker im Liter enthielt; die Raffinoselösung enthielt mithin also selbst nahezu 0.4 Mol. pro Liter.

G. Tammann³⁾ schrieb eine Abhandlung über die *Osmose* durch sogenannte *Niederschlagsmembranen*⁴⁾, in welcher Er Untersuchungen über „isosmotische“ Lösungen brachte, d. h. solche, zwischen welchen keine Osmose statthat, und zwar nach van't Hoff⁵⁾ deshalb nicht, weil dieselben gleiche *Dampfspannungen* besitzen. Zu dem Ende bediente Er sich eines *Schlierenapparates*, dessen Handhabung im Original des Eingehenden beschrieben wurde. Hier genüge es, hervorzuheben, daß, wenn die von der Membran angeschlossene Lösung eine geringere Dampfspannung besitzt, als die die Zelle umgebende Lösung, mithin der osmotische Strom in die Zelle geht, daß man dann auf halbdunklem Grunde einen dunklen Streifen zu Boden fließen sieht. Wird aber nun die erstere Lösung erheblich verdünnt, und zwar mehr verdünnt als die umgebende Lösung, so geht der osmotische Strom aus der Zelle heraus und man sieht nunmehr die dunkel erscheinenden,

¹⁾ JB. f. 1876, 872. — ²⁾ JB. f. 1885, 1751. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 34, 350 u. 315. — ⁴⁾ Traube. Arch. Anat. Physiol. 1867, 87 (in den JB. nicht abgedruckt). — ⁵⁾ JB. f. 1887, 189.

specifisch leichteren Streifen der verdünnten Lösung umgekehrt sich erheben. Der „isosmotischen Concentration“ entspricht nun offenbar ein Bild, welches zwischen diesen beiden Erscheinungen liegt. Die verwendeten Niederschlagsmembranen bestanden aus Ferrocyan Kupfer, sowie theils auch aus Ferrocyanzink. Sie wurden natürlich aus den Ingredienzien (Kupfersulfat resp. Zinksulfat) durch Eintropfen in Ferrocyankalium innerhalb der zu untersuchenden Lösung direct bereitet. Es ergab sich nun zunächst, daß folgende Stoffe selbst gegen die Richtung des osmotischen Stromes die Ferrocyan Kupfermembran zu durchdringen vermögen: *Chlorkalium, salpetersaures Kalium, Harnstoff, Aethylalkohol, Aethyläther, Propylalkohol und Essigsäure-Aethyläther*; daß aber umgekehrt die Ferrocyan Kupfermembran gegen die Richtung des osmotischen Stromes undurchdringbar ist für: *Chlorbaryum, schwefelsaures Ammon, schwefelsaures Kalium, Rohrzucker, Traubenzucker, Salicin, Isobutylalkohol und Chloralhydrat*. Zur Bestimmung der isosmotischen Concentrationen dienten Lösungen folgender Substanzen, welche sämmtlich mit Kupfersulfat und Ferrocyankalium, zum Theil auch ausserdem (für Rohrzucker und Salicin) mit letzterem und Zinksulfat zusammengebracht wurden: *schwefelsaures Magnesium, Rohrzucker, Salicin, Aethylalkohol, Harnstoff, Propylalkohol, Aethyläther, Isobutylalkohol, Essigsäure-Aethyläther, Chloralhydrat und Ammoniumsulfat*. Als Resultat fand sich nun allgemein, daß, wenn die gelösten Stoffe nicht flüchtig sind und daher die Dampfspannung als Maß der Molekularbewegung im Lösungsmittel betrachtet werden kann, daß dann den isosmotischen Lösungen solcher Stoffe gleiche Dampfspannungen zukommen; sind diese jedoch flüchtig (wie im vorliegenden Falle Aethylalkohol, Propylalkohol u. s. w.), so entsprechen den isosmotischen Concentrationen gleiche Dampfspannungen nicht. Die isosmotischen Lösungen flüchtiger Stoffe besitzen aber offenbar deshalb gleiche Gefrierpunkte, weil in je zwei Lösungen die Gleichheit der Bewegungszustände des gelösten Körpers einerseits für das feste und andererseits für das flüssige Lösungsmittel anzunehmen ist. Sind also allgemein (für flüchtige und nicht flüchtige Verbindungen) die Gefrierpunkts- und Spann-

niedrigerungen einer Lösung proportional der Quantität gleichen Mengen des Lösungsmittels gelösten Stoffes, so Quotienten aus den *molekularen Gefrierpunktsniedrigungen* zweier Lösungen gleich denjenigen aus den isosmotischen Concentrationen derselben. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung wurde für folgende, tabellarisch zusammengestellte Stoffe nachgewiesen, welche die Quotienten der molekularen Gefrierpunktsniedrigung des einzelnen Körpers (Raoult'sche Zahlen), dividiert durch diejenige des Ferrocyankaliums, enthält. Mit diesen Zahlen sind diejenigen der isosmotischen Concentrationen (Anzahl der in 1000 g Wasser gelösten Grammoleküle) und $\pi = 0,3$ verglichen.

Substanz	Quotienten der molekularen Gefrierpunktsniedrigungen	Quotienten der isosmotischen Concentrationen	
		$n = 1$	$n = 3$
Ammon . . .	0,8	0,75	0,80
Kupfer . . .	1,0	0,82	0,88
Kupfer . . .	0,7	0,69	0,66
Ker	1,0	0,90	1,00
Magnesium .	0,4	0,33	0,37
Zink	0,4	0,40	0,34
Kupfer . . .	0,4	0,41	0,36
Chol	0,4	0,45	0,45
er	0,4	0,40	0,40
.	0,4	0,42	—
drat	0,4	0,46	0,45
.	0,4	0,45	—
.	0,4	0,50	—

Gefrierpunkt einer *Ferrocyankaliumlösung* für m (Menge des in 1000 g Wasser gelösten wasserfreien Salzes) = 1 betrug nach Hermann — 0,12 bis — 0,13°.

L. V. Chabry¹⁾ beschrieb ein neues Verfahren zum Studium der *Diffusion* von *Säuren*, darin bestehend, daß ein gegen das obere Ende hin mit einem Hahn versehenes, unten offenes Glasrohr mit einer wässerigen Lösung von *Orcein* gefüllt und danach mit dem offenen Ende in die zu untersuchende Säure getaucht wird. An der Farbenverwandlung (von Blau in Roth) läßt sich dann der Fortschritt der Diffusion genau erkennen. Um das Niveau, von welchem aus die jeweiligen Diffusionshöhen zu zählen sind, unbeweglich zu machen, wird die Orceinlösung durch Gelatine verdickt. Es wurde gefunden, daß das Wandern der Grenzschicht in weiten Grenzen unabhängig sei von den Dimensionen des Apparates und der Schwere, sowie nur abhängt von der Temperatur und Concentration der Säure. Die Gültigkeit des Fick'schen²⁾ Gesetzes ergab sich nur als angenähert richtig.

A. v. Obermayer³⁾ hat in Fortsetzung resp. Ergänzung seiner früheren⁴⁾ Abhandlungen eine Arbeit über die *Diffusion* von *Gasen* veröffentlicht, in welcher Er zum Schlusse kam, daß nicht, wie es etwa den früheren Ergebnissen nach scheinen könnte, der Diffusionscoefficient eine veränderliche, sondern vielmehr eine constante GröÙe sei. Er fügte sodann eine Berechnung der Querschnittssummen in der Volumeinheit (Q_v) der Moleküle: *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Luft*, *Kohlenoxyd*, *Methan*, *Kohlensäure*, *Stickoxydul* und *Aethylen* bei, die in der folgenden Tabelle nebst den mittleren Weglängen (λ), woraus sie gefunden wurden, verzeichnet sind. Es sind ferner dort verzeichnet: unter Q_v die von O. E. Meyer (Theorie der Gase) berechneten Querschnittssummen der Moleküle, ferner die aus den Diffusionscoefficienten (k) Kohlensäure-Wasserstoff-Sauerstoff berechneten Werthe Q_k und endlich diejenigen von Q_k , welche unter Annahme des Werthes für die Querschnittssumme des Moleküls der *Kohlensäure*: $Q_k = 40800$ umgerechnet sind. Letztere Zahl ist unter der Voraussetzung gewonnen, daß den dreiatomigen Molekülen CO_2 und N_2O nicht nur gleiches Molekulargewicht, sondern auch gleiche Reibungcoefficienten-

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 446; Ber. (Ausg.) 1888, 423. — ²⁾ JB. f. 1855, f. — ³⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 546 bis 577. — ⁴⁾ JB. f. 1880, 64; f. 1882, 82; f. 1883, 102 f.

en sowie gleiche Diffusionsgeschwindigkeit zukommen. In den Ausdrücken Q_u und Q_k bedeutet μ den Reibungscoefficienten, welcher nach einer Correction des von Schneebeli¹⁾ gefundenen Werthes von ihm (v. Obermayer) für *Luft* gleich 0,0001705 gesetzt wurde²⁾.

Gase	λ	Q_u	Q'_u	Q_k	Q'_k
Wasserstoff	0,0900146	12 100	9 500	14 500	11 200
Sauerstoff	079	22 400	16 700	25 200	21 300
Luft	074	23 900	17 700	26 400	23 100
Kohlenoxyd	073	24 200	18 000	26 300	23 000
Ethan	066	31 600	20 800	29 100	29 600
Kohlensäure	050	35 400	26 000	35 800	40 800
Säureoxydul	049	36 100	26 000	35 900	40 800
Äthylen	037	47 800	30 400	40 400	43 300

Die Uebereinstimmung zwischen den unter Q_u , Q_k und Q'_k verzeichneten Werthen ist also eine leidlich gute.

Die Abhandlung von S. H. Burbury³⁾ über die *Diffusion* der Gase ist eine Erwiderung an Tait⁴⁾ über den gleichen Gegenstand⁵⁾.

J. D. R. Scheffer⁶⁾ veröffentlichte eine Fortsetzung Seiner⁷⁾ *Diffusionsversuche*. Dieselben wurden nunmehr mit den entsprechenden wässerigen *Lösungen* nach der zweiten Methode von Graham⁸⁾ für die freie Diffusion durchgeführt und bediente Er sich zu dem Ende eines *Apparates*, mittelst dessen eine Theilung der Flüssigkeit in gleiche Raumtheile möglich war, ohne am Ende des Versuchs eine Mischung der Flüssigkeitsschichten befürchten zu müssen. Dieser Apparat bestand aus zwei Theilen, zunächst einer Glasflasche von 90 ccm Inhalt, deren unterer Theil cylindrisch, ungefähr 4 cm weit und 6,5 cm hoch war. Auf derselben saß eine Pipette, die mit ihrer engen Röhre durch

¹⁾ JB. f. 1885, 68; dort ist im Citat ⁵⁾ statt JB. f. 1876 zu lesen: JB. f. 1875. — ²⁾ Vgl. die früheren Untersuchungen v. Obermayer's, JB. f. 1875, 31 ff.; f. 1876, 42 ff. — ³⁾ Phil. Mag. [5] 25, 129. — ⁴⁾ Dasselbst, 30. — ⁵⁾ Vgl. JB. f. 1887, 192. — ⁶⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 390; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 123 (Ausz.) — ⁷⁾ JB. f. 1882, 98 ff.; f. 1883, 97 ff. — ⁸⁾ JB. f. 1861, 62.

einen hohlen, luftdicht auf der Flasche befindlichen Glasstöpsel, welcher letztere eine im stumpfen Winkel erst auf-, dann abwärts gebogene Glasröhre trug. Die Pipette war mit einem Hahn, einem oberen und einem unteren Theilstrich versehen und berührte beim Gebrauch mit ihrer Röhre den Boden der Flasche. Für jeden Versuch brachte Er in die Flasche das dreifache Volumen der Pipette an Wasser, füllte letztere sodann mit der zu untersuchenden Lösung, sog in derselben eine ganz kleine Luftsäule auf, setzte sie nunmehr, nach Verschluss des Hahnes, auf die Flasche und brachte das Ganze in den Keller, so lange, bis die Flüssigkeit die Temperatur der Umgebung angenommen hatte. Sodann liefs Er langsam die Flüssigkeit aus der Pipette bis zum unteren Theilstrich unter das Wasser treten; später, nach Beendigung der Diffusion, nahm Er dann die Theilung des Inhalts der Flasche auf die Weise vor, dass Er die Pipette wieder mit der zu untersuchenden Lösung bis zum oberen Theilstrich füllte, diese nunmehr so lange in die Flasche einströmen liefs, bis die Flüssigkeit in derselben das Ende des seitlichen Röhrchens erreicht hatte, den Hahn der Pipette schlofs, diese wiederum bis zum oberen Theilstrich füllte und danach durch erneutes Oeffnen des Hahnes so viel Flüssigkeit aus der Flasche verdrängte, als dem Inhalt der Pipette zwischen den zwei Theilstrichen entsprach, d. h. also ein Viertel des Ganzen. Derart wurden drei gesonderte Schichten abgehoben und in diesen die jeweiligen Mengen des diffundirten Salzes bestimmt. Die in die vierte (letzte) Schicht übergegangene Menge wurde aus der Differenz berechnet. Aus den im Original des Ausführlichen mitgetheilten Tabellen, welche hier auszüglich nicht gebracht werden können, ist der Diffusionscoefficient k nach Stefan¹⁾ berechnet; Folgendes sei allgemein daraus hervorgehoben: Der Diffusionscoefficient von Salzsäurelösungen, deren Zusammensetzung zwischen den Grenzen $\text{HCl} \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$ ($k = 2.93$ bei 11.5°) und $\text{HCl} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ($k = 1.86$ bei 0°) liegen, steigt mit der Concentration stark an; dieses Ansteigen mit der Concentration hat auch bei schwächeren Lösungen statt-

¹⁾ JB f. 1878, 46.

jedoch derart, daß der Einfluß der Verdünnung um so schwächer wird, je verdünnter die betreffende Lösung schon ist. Concentrirte Salzsäurelösungen diffundiren viel leichter in weniger concentrirte als in Wasser, welche Thatsache durch die Hypothese erklärt wird, daß die concentrirten Lösungen wasserfreie Salzsäure-Moleküle, die verdünnteren aber Molekularverbindungen von Salzsäure- mit Wasser-Molekülen sind. Mit *Salpetersäure* wurden ähnliche Beobachtungen gemacht: k für $\text{HNO}_3 \cdot 1,9 \text{ H}_2\text{O}$ war 2,08 bei 7°; für $\text{HNO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} = 2,05$ bei 8°; für $\text{HNO}_3 \cdot 16,5 \text{ H}_2\text{O} = 1,54$ bei 6°. Für *Schwefelsäure* ergab sich nur eine geringe Schwankung mit der Concentration: $k = 1,07$ für $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 18,8 \text{ H}_2\text{O}$ und $= 1,04$ für $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 686 \text{ H}_2\text{O}$; analog war es mit *Essigsäure*: $k = 0,73$ für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$ bei 13° und $= 0,78$ für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 208 \text{ H}_2\text{O}$. *Oxalsäure* ergab: $k = 0,71$ für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 135 \text{ H}_2\text{O}$ bei 7,5° und $= 0,81$ für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 720 \text{ H}_2\text{O}$ bei 9,5°. *Wein-* und *Traubensäure* verhielten sich in Lösung gleich; es fand sich k (Weinsäure) $= 0,37$ für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 155 \text{ H}_2\text{O}$ als auch $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 417 \text{ H}_2\text{O}$ bei 5° und k (Traubensäure) $= 0,39$ für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 155 \text{ H}_2\text{O}$ sowie $= 0,38$ für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 487 \text{ H}_2\text{O}$ bei der gleichen Temperatur. Folgende Körper, deren Diffusionsconstanten mit der Concentration sich kaum änderten, zeigten in verdünnter Lösung und bei niedriger Temperatur (4 bis 13,5°) folgende Werthe für k : *Citronensäure* 0,32 bis 0,34; *Ammoniak* 1,05 bis 1,06; *Natron* 1,04 bis 1,05; *Kali* 1,63 bis 1,68; *essigsaures Natrium* 0,82; *kohlensaures Natrium* 0,43 bis 0,45; *oxalsaures Natrium* 0,50 bis 0,53; *weinsaures Natrium* 0,42; *Calciumchlorid* 0,68 bis 0,75. *Salpetersaures Silber* zeigte indess größere Schwankungen: es war $k = 0,41$ für $\text{AgNO}_3 \cdot 10,6 \text{ H}_2\text{O}$ bei 6,5° und $= 0,81$ für $\text{AgNO}_3 \cdot 436 \text{ H}_2\text{O}$ bei 3,5°. Als allgemeines Resultat wäre endlich noch hervorzuheben, daß der *Diffusionscoefficient* sich mit der Concentration ändert, jedoch derart, daß er bei einer Gruppe von Verbindungen zu-, bei einer anderen damit abnimmt. Diese Aenderung ist, wie oben schon hervorgehoben, molekularen Wirkungen zuzuschreiben (Bildung von *Molekülverbindungen* zwischen Substanz und Wasser). Von einer „Diffusionsconstante“ im eigentlichen Sinne kann daher nicht mehr die Rede sein.

J. M. van Bemmelen¹⁾ hat eine Reihe von Arbeiten über *colloidale Hydroxyde* von Metalloiden resp. Metallen geliefert²⁾, aus welchen Folgendes zu entnehmen ist. Nach einer längeren Einleitung (32 Seiten), die fast nur Bekanntes enthält und in der Er sich u. A. gegen die Auffassung wendete, als ob die Colloid-Hydrate im eigentlichen Sinne in einem Lösungsmittel sich lösen könnten, während sie in Wahrheit nur gleichmäßig aufgequollen darin suspendirt sind; sowie auch allgemein über die Art der Abscheidung einer Gallerte resp. eines Colloids, ihre Zersetzung durch Temperaturerhöhung (die graduatim vor sich geht), sowie endlich ihre Umwandlung in krystallisirte Verbindungen (die durch Alkali, Mineralsäuren sowie auch Kohlensäure bewirkt werden kann) sich erging — gab er die Beschreibung resp. Darstellungsmethode folgender einzelner Colloide an: colloïdales *Kieselsäurehydrat* wurde sowohl a) nach Seinen früheren³⁾ Angaben (Ausfällen durch Säure aus gelöstem kieselsaurem Alkali), sowie b) nach Grimaux⁴⁾ aus Kieselsäure-Methyläther, ferner durch Einwirkung von Wasser auf c) Siliciumchlorid sowohl als auch d) Siliciumfluorid erhalten. Diese Hydrate fand Er sämmtlich verschieden sowohl in der Zusammensetzung als resp. im Verhalten an freier Luft oder in höherer Temperatur. Die Gallerten a und b haben freilich den gleichen Gehalt an Krystallwasser, wenn sie durch eine rasche Pressung ausgetrocknet wurden ($\pm 4 \text{ H}_2\text{O}$), ferner auch in diesem Zustande die gleiche Dampftension; jedoch verlieren sie bei höherer Temperatur in ungleichmäßiger Weise diesen Wassergehalt, so daß z. B. unterschiedlich von b der Gehalt des Wassers von a sehr erheblich schwankte, je nachdem es (auf 100° und darüber) in feuchter oder in trockener Luft erhitzt wurde; in feuchter Luft verlor dieses Hydrat (a) fast gar kein Wasser, während b einen gleichmäßigen Verlust nach beiden Methoden zeigte. Die Gallerten c und d besitzen die gleiche Dampfspannung, wenn sie nur 1,8 bis 2,3 Mol. Wasser (durch

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 37 bis 118. — ²⁾ Vgl. die Arbeiten von Carnelley u. Walker (Austrocknen der Hydroxyde durch Wärme), diesen JB.: anorganische Chemie; ferner Winssinger, diesen JB., S. 286 ff. —

³⁾ JB. f. 1879, 229. — ⁴⁾ JB. f. 1884, 147 f.

Absorption an feuchter Luft bei 15°) enthalten. Diese Spannung vermindert sich in dem Maße, als sie dieses Wasser verlieren und wird = 0, wenn die Zusammensetzung der Hydrate wird: für a = $\text{SiO}_2 \cdot 0,26 \text{H}_2\text{O}$, für b = $\text{SiO}_2 \cdot 0,36 \text{H}_2\text{O}$, für c = $\text{SiO}_2 \cdot 0,3 \text{H}_2\text{O}$, für d endlich gleichfalls $\text{SiO}_2 \cdot 0,3 \text{H}_2\text{O}$ und zwar dann, wenn sie in einem trockenen Raume über Schwefelsäure gestellt werden. Die Gallerte a, welche das Wasser am leichtesten absorbiert, verliert nicht minder dasselbe am leichtesten, während b sich als die beständigste Gallerte erwies, allerdings verbunden mit Einbuße ihres Absorptionsvermögens für 100°, welches letztere bei a mit dieser Temperatur nicht geändert wird; d endlich bildet die voluminöseste Gallerte und kann sie an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur die geringste Menge Wasser zurückhalten. Werden die Colloïde a, b und c stark erhitzt (innerhalb eines Hempel'schen Ofens), so verlieren sie ihr Absorptionsvermögen für Wasser gänzlich, während d dasselbe noch etwas beibehält und demzufolge bei 15° innerhalb eines mit Wasserdampf gesättigten Raumes noch etwas davon aufnimmt. — Von colloïdalem *Thonerdehydrat* wurden folgende Modificationen untersucht resp. dargestellt: a'', eine solche Gallerte, welche aus einer Chloraluminiumlösung durch Ammoniak ausfällt, sowie durch längeres Waschen gereinigt und an der Luft getrocknet wird; a' eine solche, die aus sehr verdünnter Lösung (entsprechend 1 g Al_2O_3 in 1 Liter) auf gleiche Weise zu erhalten, sodann rasch zu waschen und gleichfalls an der Luft zu trocknen ist; dieselbe entsprach nach dem oberflächlichen Trocknen der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$. Ferner wurden noch die Gallerten b und c dargestellt, jene durch Kochen von a'' während 24 Stunden mit vielem Wasser, diese durch Hinlegen von a'' unter Wasser während sechs Monate, sowie (wie auch b) späteres Trocknen an der Luft. Die Zusammensetzung der *völlig* an der Luft sowie bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Körper war: für a' = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,3 \text{H}_2\text{O}$, für a'' = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,45 \text{H}_2\text{O}$, für b = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,4 \text{H}_2\text{O}$; letztere Formel zeigte auch c. Trotz dieser so gut wie identischen Zusammensetzung sind doch die Körper dadurch verschieden, daß sie (bei 15°) inmitten eines mit Wasserdampf gesättigten, resp. eines durch

Schwefelsäure getrockneten Raumes, resp. endlich an der Luft bei 100° sich verschieden verhalten, d. h. ungleiche Mengen Wasser aufnehmen oder abgeben. Ganz ähnlich findet diese ungleiche Wasserabgabe zwischen den Temperaturen 140 und 300° statt, allerdings mit der Ausnahme, daß zwischen 250 und 300° ein ziemlich gleichmäßiger Wasserverlust eintritt, nach welchem die *Hydrate* sämtlich die ungefähre Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besitzen. Allgemein wurde auch wahrgenommen, daß der Verlust zwischen den Temperaturen 15 bis 300° völlig gleichmäßig anstieg, so daß die Bildung eines bestimmten, einfachen Hydrates dabei nicht wahrzunehmen war. Jedoch ist hervorzuheben, daß die Gallerte c, nachdem sie (nach dem Erhitzen) ein halbes Jahr unter Wasser gelegen hatte, so ziemlich der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsprach und nunmehr leidliche Beständigkeit zeigte. Für b wurde zwar, nach dem eintägigen Stehen über Schwefelsäure, ein Gehalt von 1,99 und nach einer Stunde in der Temperatur von 100° ein solcher von 1,85 H_2O gefunden; allein man darf aus ersterer Zahl keine Existenz eines Hydrates $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ folgern, weil ein Gleichgewichtszustand auf die 100° nicht erreicht war. Nach neuntägigem Stehen über Schwefelsäure entsprach der Wassergehalt 1,6 H_2O und nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° 1,4 H_2O ; danach blieb das Gewicht anscheinlich constant. In dem Maße ferner, als ein Colloid durch Erhitzen Wasser abgibt, wird es weniger löslich in Säuren oder Alkalien, verbleibt ein solches (wie das *Colloid* c) längere Zeit unter Wasser, so verliert es seine Löslichkeit in Salpetersäure und Salzsäure völlig¹⁾. Auch das Absorptionsvermögen für Wasser sowie umgekehrt die Fähigkeit, es innerhalb eines trockenen Raumes zurückzuhalten, verliert sich in dem Maße mehr oder weniger, als das Colloid bei niedriger oder höherer Temperatur getrocknet resp. erhitzt war. So nahm das Colloid a', welches nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ zeigte, hiernach bei 15° in einer feuchten Atmosphäre so viel Wasser auf, als der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}$ entsprach, und

¹⁾ Vgl. Tommasi, JB. f. 1890, 287.

$a'' = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$ (nach dem Trocknen bei 100°) entstand auf gleicher Weise das gleiche Hydrat; a' gab aber nunmehr in dem trockenen Raume $1,4 \text{H}_2\text{O}$ ab (bis zu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6 \text{H}_2\text{O}$), während das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,4 \text{H}_2\text{O}$ aus a'' durch dieselbe Prozedur zu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$ wurde. Wenn aber a' bei 900° die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,9 \text{H}_2\text{O}$ gewonnen hatte, so entstand der feuchten Atmosphäre daraus nicht mehr das obige Hydrat ($- 4,4 \text{H}_2\text{O}$), sondern $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3 \text{H}_2\text{O}$, und dieses wurde darauf in dem Trockenraume zu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O}$. — Die *Aluminiumgallerte* sorbirt nicht nur Säuren, Basen und Salze aus der Lösung, aus welcher es gefällt wurde, sondern nicht minder im gemigten und getrockneten Zustande. Es wurde derart constatirt, daß durch Schütteln dieser reinen und trockenen Gallerte mit einer Lösung von Kaliumsulfat (1 : 10) 100 Moleküle derselben 1 Mol. K_2SO_4 absorbirt hatten. Bei größerer Concentration, aber nicht mit ihr proportional, wurden auch noch größere Mengen K_2SO_4 aufgenommen. — Im Gegensatz zu der unbestimmten Zusammensetzung der obigen, mittelst Ammoniak aus Chloraluminiumung erhaltenen Hydrate constatirte er, daß das *Thonerdehydrat*, welches sich aus der alkalischen Lösung einer solchen Gallerte entweder freiwillig oder durch gelinde Einwirkung von Kohlensäure abscheidet, ein wirkliches Hydrat der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, welches bereits von Bonnsdorff¹⁾ beschrieben wurde. Dasselbe liefs sich zweckmäfsig mittelst Kohlensäure erhalten, sowie reich Auswaschen reinigen; es ist mikrokrySTALLINISCH sowie groSKOPISCH, andererseits aber beständig bis 170° , und erst erhalb der letzteren Temperatur, etwa von 180° anfangend, zerfällt es sich derart, daß zunächst das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zerfällt, wenn bei 200° 20 Stunden hindurch erwärmt wurde. Zwischen 200 und 225° , resp. bei längerem Erhitzen auf letztere Temperatur bildet sich dann ein neues Hydrat mit der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; um dieses letztere indess von genauer Zusammensetzung zu erhalten, muß man bis 300° erhitzen. Bei 320° und darüber dissociirt sich auch dieses wieder unter erneuter Wasser-

¹⁾ Pogg. Ann. 27, 275 (1834).

abgabe. Dieses normale Hydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur in starken Säuren unlöslich, es löst sich indess langsam in kochender Chlorwasserstoffsäure; von den entsprechenden Colloiden unterscheidet es sich wesentlich dadurch, daß es keine gelösten krystallinischen Substanzen (Salze u. s. w.) absorbiert, welches durch einen besonderen Versuch an Kaliumsulfat erwiesen wurde. Es gelang nicht, dasselbe aus dem Colloid c darzustellen, obschon das letztere, wenn es sechs Monate hindurch in einem trockenen Raume (über Schwefelsäure?) lag, die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,9 \text{H}_2\text{O}$ zeigte; denn dieses Hydrat erwies sich weder krystallinisch, noch auch bei 170° beständig; im Gegentheil zersetzte es sich schon bald oberhalb 100° und entsprach es bei 170° dann ungefähr der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. — Anschliessend an Obiges untersucht Er nunmehr die Colloide der Zinnsäure. Wird Zinnchlorid mit Wasser versetzt, so bilden sich je nach der Menge des letzteren zunächst basische Zinnchloride verschiedener Zusammensetzung aus welchen sich dann die gallertartigen Zinnoxidhydrate mittels Alkali gewinnen lassen. Um dies zu erreichen, ist es jedoch vortheilhaft, vorsichtig, resp. anfangs nicht völlig und zwar in verdünnter Lösung zu neutralisiren, damit man nunmehr durch Dialyse das entstandene Salz entfernen, ehe die Gallerte zur Abscheidung kommt (Graham¹⁾), und diese daher später rein ausfällen kann. Wird dieselbe dann im oberflächlich an der Luft getrockneten Zustande mit Kali in verschiedenen molekularen Verhältnissen zusammengebracht, so erkennt man, daß zwar eine geringe Menge des letzteren (1 Mol.) eine gröfsere Menge trockener Gallerte (10 Mol. und mehr) zu lösen vermag, allein daß die so entstehende Lösung vom umgebenden Wasser bald wieder zersetzt wird; nimmt man jedoch auf 100 Mol. Gallerte 12 bis 13 Mol. Kali, so löst sich Alles auf und bleibt längere Zeit hindurch klar, vorausgesetzt, daß man bei gewöhnlicher Temperatur sowie in Concentrationen von 1 Mol. Kali auf 7 bis 50 Mol. Zinnsäure gearbeitet hat. Hiernach läßt sich sagen, daß eine bestimmt einfache Verbindung von Zinnoxid (Zinnsäure) und Kali auf die

¹⁾ JB. f. 1864, 175 f.

Weise nicht entsteht, resp. nicht in Lösung existirt, vielmehr
 komplexe Molekularaggregate, welche mit der Temperatur und
 der Concentration variiren. Scheidet sich dann die Gallerte aus
 der Lösung ab, so bilden sich zwar einfachere Verbindungen von
 Zinnoxid und Alkali, aber auch diese sind mit Temperatur und
 Concentration veränderlich. Dagegen entsteht eine chemische
 Verbindung der Formel $\text{SnO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{SnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 wenn man die colloïdale Lösung der Gallerte in Alkali nach der
 Verdünnung verdampft. Nicht nur mit Alkali, sondern auch mit
 Salzsäure, Schwefelsäure, sowie auch Ammoniak, Salpeter- und
 Weinsäure lassen sich aus dem colloïdalen Zinnoxid Verbindungen
 erhalten; dieselben werden jedoch beim Verdünnen oder durch
 Erhitzen der Lösung zersetzt. Er erinnerte ferner an eine Be-
 obachtung von Barfoed¹⁾, wonach verdünnte salzsaure Zinnoxid-
 lösungen mit Schwefelwasserstoff eine weisse, colloïdale Fällung
 geben, welche nach ihm (van Bemmelen) eine unbestimmte
 Verbindung von Zinnsäure mit Schwefelwasserstoff ist; sowie an
 eine Arbeit von Löwenthal²⁾, welcher durch Kaliumferrocyan
 aus einer Lösung von $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ein colloïdales Präcipitat, be-
 stehend aus gleichen Molekülen Zinnsäure und dem Cyanür, er-
 halten hatte. Van Bemmelen constatirte der letzteren Angabe
 gegenüber, dass auch 10 Mol. Zinnsäure-Gallerte mit 1 Mol.
 Ferrocyanür eine flockige Abscheidung geben. — Die nach obiger
 Darstellung aus alkalischer Lösung durch Dialyse bereitete Zinn-
 säure-Gallerte besitzt die gleiche Eigenschaft als diejenigen
 Gallerten, welche durch eine Modification aus dem Chlorid (durch
 Einwirkung von Calciumcarbonat oder Dialyse der sauren Lösungen)
 entstehen, sie wird mit α^a bezeichnet. Dieselbe erscheint im
 trockenen Zustande noch amorph bei einer 750fachen Vergröfse-
 rung. Hiervon unterschieden ist eine andere Substanz (α^b), welche
 durch Einwirkung von Kohlensäure auf die alkalische Lösung
 des Zinnoxids entsteht; dieselbe ist von körniger Beschaffenheit,
 lässt in Folge dessen leichter auszuwaschen wie die Gallerte, sie
 scheint bei 750facher Vergrößerung ebenso wenig krystallinisch,

¹⁾ JB. f. 1867, 267 ff. — ²⁾ JB. f. 1859, 198.

sondern nur körnig; sie ist ferner noch hygroskopisch, sondern von unbestimmter Zusammensetzung, welche letztere sich nach der Bereitungsweise richtet. Bereitet man sie 1) durch ein Strom Kohlensäure, so enthält sie im oberflächlich getrockneten Zustande 2,7 Mol. Wasser, der Atmosphäre ausgesetzt 2,5 Mol. und endlich innerhalb eines feuchten Raumes 3,3 Mol.; wird 2) durch langsame Einwirkung einer trockenen Atmosphäre Kohlensäure gewonnen, so enthält sie ± 3 Mol. Wasser, nachdem sie oberflächlich getrocknet wurde. Stellt man sie 3) durch Einwirkung gewöhnlicher Luft dar, so erhält man eine Verbindung, die, der Atmosphäre ausgesetzt, 1,84 Mol. Wasser einschließt. Das Colloid, welches im oberflächlich getrockneten Zustande ± 3 Mol. Wasser enthält, besitzt eine Tension, welche ungefähr derjenigen des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur gleich ist; enthält es nur noch 1 Mol. Wasser (durch Austrocknen bei 11 innerhalb eines trockenen Raumes), so ist seine Tension gleich Null. Auch bei diesen Verbindungen ist analog den obigen colloidalen Hydraten beim allmählichen Austrocknen resp. beim Erhitzen eine constante Dampfspannung bei irgend einer bestimmten Zeit oder Temperatur nicht zu beobachten; Hydrate einer bestimmten einfachen (chemischen) Zusammensetzung, etwa $\text{SnO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sind daher auf diesem Wege nicht zu erhalten. — Er erging sich dann des Längeren über die sogenannte *Metazinnssäure*, von welcher Er gleichfalls feststellte, daß ein Körper dieser Art mit einem bestimmten einfachen Wassergehalt nicht existirt, sondern daß auch die aus dieser, als eine „besonderen Modification“ der Zinnsäure, gewonnenen Hydrate nichts Anderes sind als colloidale Verbindungen; es scheint freilich das Colloid der Zinnsäure (beim Erhitzen resp. innerhalb eines austrocknenden Raumes) etwas beständiger zu sein, wie das der „Metazinnssäure“, weil jenes das Wasser schwieriger verliert, sonst aber ähneln die beiden Colloide sich durchaus. — Sodann experimentirte van Bemmelen mit dem colloidalen *Eisenoxydhydrat*, welches entweder nach Graham durch Dialyse des basischen essigsauren Eisensalzes, oder nach Pean de St. Gilles¹⁾

¹⁾ JB. f. 1855, 401.

basischen Nitrats oder endlich nach Grimaux¹⁾ mittelst Zersetzung des Eisenoxydäthylates durch Wasser erhalten wurde. Die zunächst entstehenden colloïdalen Lösungen setzen durch Einwirkung von Salzen, von Schwefelsäure, Kohlensäure (Grimaux l. c.) eine rothbraune Eisenoxyd-Gallerte ab; Essigsäure coagulirt dieselbe nicht, dagegen wird die mittelst des Aethylats bereitete Lösung schon durch Stehenlassen während einiger Zeit zur Coagulation gebracht. Die so erhaltenen Gallerten sind sowohl unter sich als auch von demjenigen colloïdalen Eisenoxydhydrat verschieden, welches aus einem Ferrisalz durch Alkali oder auch Ammoniak ausgefällt wird. Letzteres Hydrat differirt auch, je nachdem die Temperatur oder die Concentration der Lösungen bei seiner Bereitung verschieden waren; auch ändert es später nach dem Auswaschen und Reinigen, je nachdem es unter Wasser aufbewahrt, mit diesem erhitzt oder getrocknet wurde, seine Molekularaggregation. Diesen braunen Hydraten gegenüber sind die gelben Hydrate²⁾ der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beständiger, indess nicht minder colloïder Natur. Das braune, aus einer Oxydlösung durch Ammoniak gefällte *Eisenoxydhydrat* enthielt nach dem Verweilen inmitten einer mit Wasserdampf gesättigten Luft 6,2 Mol. Wasser, in gewöhnlicher Luft (über ein Jahr) 4,0 bis 4,1 Mol., in einem trockenen Raume bei 100° nach vier Stunden 1,17, nach 22 Stunden noch 0,96 Mol. Man darf hiernach also dafür die Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ schreiben, obschon es nichtsdestoweniger nach Ihm deshalb zu den Colloïden zu rechnen ist, weil es sich nach Verlauf von sechs Jahren viel unbeständiger erwies. Erhitzte Er nunmehr dieses Hydrat auch nur fünf Stunden lang bei 100°, so fand Er eine Zusammensetzung desselben, entsprechend $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$; ferner zersetzt es sich (wenn frisch bereitet) langsam und stetig zwischen 100 und 300°, ohne dafs ein fixer Punkt gefunden werden konnte. Auch das gelbe Hydrat gab in analoger Behandlung keine constanten Daten; es verhielt sich ähnlich, wenn auch nicht völlig dem rothbraunen Hydrat analog. Bei 200° und

¹⁾ JB. f. 1884, 924. — ²⁾ JB. f. 1879, 248.

darüber zeigen beide eine ähnliche Zusammensetzung, entsprechend $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,34 \text{H}_2\text{O}$ (rothbraunes Hydrat) resp. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,38 \text{H}_2\text{O}$ (gelbes Hydrat) bei 200° und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,24 \text{H}_2\text{O}$ bei 270° . — Endlich untersuchte Er noch *colloïdales Chromoxyd*¹⁾ welches aus einem Chromoxydsalz durch Alkali oder Ammoniak gefällt wird und das am zweckmässigsten nach Siewert als bläuliche Masse zu erhalten ist, durch Einwirkung von Ammoniak auf eine verdünnte Lösung von Chromoxydsalz, das mittelst Alkali gefällte Colloïd alkalihaltig ist. Den Angaben von Siewert gemäß wies auch van Bemmelen darin 7 Mol. Wasser nach, nämlich nach dem Verweilen innerhalb eines trockenen Raumes bei $\pm 15^\circ$. Schon bei 45° aber, an der Luft nach einigen Stunden, enthielt es nur 5,9, bei 100° nach drei Stunden 5,2, bei 150° nach zwei Stunden 3,2 und bei 200° nach fünf Stunden 2,3 Mol. Wasser, wonach es nunmehr schmutziggrün aussah. Die noch weiter in ähnlicher Art damit angestellten Versuche zeigten auf das Deutlichste, daß auch dieses Hydrat eine bestimmte Zusammensetzung innerhalb einiger weiterer Temperaturgrenzen nicht besitzt. Ansteigend von 15° bis zu 280° erhitzt, konnte nirgends ein fester Punkt für ein bestimmtes Hydrat beobachtet werden.

C. Winssinger²⁾ veröffentlichte Untersuchungen über den *colloïdalen Zustand*, die Er zunächst auf eine Reihe von *Sulfiden* erstreckte, von welchen letzteren bereits eine Anzahl in colloïdaler Form bekannt waren³⁾. Um nunmehr andere derartige Sulfide zu erhalten, verfuhr Er zunächst nach den über das colloïdale Kupfersulfür (l. c.) gemachten Angaben. Indess stellte sich dabei heraus, daß, da die Sulfide mit dem Schwefelwasserstoff (welcher zur Ueberführung in den Colloïdalzustand dient) sich mehr oder weniger stark contrahiren, nur dann eine zuversichtliche Bildung des

¹⁾ Krüger, Berzelius' JB. 25, 153 (1845); Löwel, Chem. Centr. 1845, 560; Lefort, JB. f. 1847 u. 1848, 414; Fremy, daselbst — ²⁾ JB. f. 1861, 242. — ³⁾ Belg. Acad. Bull. [3] 15, 390 bis 406. — ⁴⁾ Schulze, JB. f. 1883, 512 f. (Schwefelantimon); Spring resp. Wright, daselbst S. 397 (Schwefelkupfer, -zinn und -eisen); Frost, JB. f. 1887, 537 (Schwefelcadmium).

Colloides statthatte, wenn diese Contraction langsam eintrat, weil die letztere gerade zur leichten Bildung von Krystallen führt. Es wurde daher entweder a) dafür gesorgt, daß das niederschlagende Sulfid in genügend verdünnter Lösung bereitet wurde, damit durch Dialyse die fremden Stoffe weggeschafft werden konnten, ehe die Contraction überwiegend wurde, oder b) derart verfahren, daß gar keine coagulirende Substanz (Säuren oder Salze) zugegen sein konnte, z. B. mittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein in Wasser suspendirtes Oxyd. Auf die Weise wurden in colloidalen Zustände erhalten: *Schwefelquecksilber*, aus einem Quecksilbersalz mittelst Auswaschen des Niederschlages durch Decantation und sodann Suspension des letzteren in Wasser, wodurch man Schwefelwasserstoff leitet. Man erhält eine schwarze, in verdünnten Zustände braune, durchsichtige Lösung, die grünlichbraunen Reflex zeigt. Man kann diese Lösung kochen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann filtriren und über einen Monat unzersetzt aufbewahren. *Schwefelzink* entsteht zweckmäsig in dieser Form durch Schwefelwasserstoff aus dem Oxydhydrat, welches letztere durch Ammoniak gefällt und kalt durch Decantation gewaschen war; man kann es jedoch auch aus dem frisch bereiteten Sulfid, gleichfalls durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (in wässriger Suspension), bereiten. Man erhält das neue Sulfid dann als wenig opalisirende Flüssigkeit, die durch ein Salz oder eine Säure sogleich gefällt wird, jedoch nur kurze Zeit ohne Ueberführung in gewöhnliches Sulfid gekocht werden kann, welches letztere beim verlängerten Kochen ausfällt. Leitet man jedoch, nachdem dieses ausgefallen, von Neuem Schwefelwasserstoff unter Aufschlänmen des Präcipitats hinzu, so erhält man wiederum eine colloïdale Lösung von Schwefelzink. Letzteres erwies sich als von gleicher Zusammensetzung (also nicht etwa als Sulfhydrat), sowohl in colloïdaler Lösung als nach dem Ausfällen, da es sich herausstellte, daß der Schwefel- resp. Zinkgehalt der Lösung (nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch kurzes Kochen) der Zusammensetzung des daraus durch verlängertes Kochen gefällten Schwefelzinks durchaus entsprach. Der Schwefel der Lösung mußte zweckmäsig

derart mit Chlor oxydirt werden, daß dieses bis zum Eintritt der Chlorfarbe eingeleitet, und nun erst zur Vollendung der Oxydation das Material für die Chlorentbindung selbst eingetragen wird. Letztere darf auch nicht heftig sein, damit der zu oxydierende Schwefel sich nicht coagulirt und nunmehr der Oxydation sich entzieht; geschieht dies dennoch, so ist dieselbe in alkalische Lösung weiter zu führen. Ferner wurde noch folgendes Experiment mit der *colloidalen Schwefelzinklösung* ausgeführt. Dieselbe kam in vier Gefäße je unter eine Glocke. Neben das erste wurde Schwefelsäure, neben das zweite eine Lösung von Bleioxydalkali gestellt; das dritte stand innerhalb seiner Glocke im luftleeren Raume, die unter der vierten Glocke befindliche Lösung endlich diente als unverändertes Beobachtungsmaterial. Nach 24 Stunden trübten sich die Lösungen 1 und 3, und trat sodann die Fällung ein. Die Lösung 2 hielt sich 10 Tage lang, obschon während dieser Zeit durch die Bleilösung sämtlicher überschüssiger Schwefelwasserstoff absorbirt war. Die vierte, unter der mit Luft gefüllten Glocke stehende Lösung war dagegen nach 16 Tagen unverändert. Daß die Lösungen 1 und 3 sich rasch zersetzten, lag lediglich an der raschen Verdampfung (durch die Schwefelsäure resp. das Vacuum). — Mit *Schwefelwolfram* stellte Er folgende Versuche an. Wenn man eine Lösung von sulfowolframsaurem Natrium mit etwas mehr Säure versetzt als nöthig um das Trisulfid in Freiheit zu setzen, so entsteht eine Lösung, welche zwar ihre Farbe von Orangeroth in Dunkelblau ändert ohne sich jedoch zu trüben oder etwas abzuscheiden. Das Sulfid bleibt daher colloidal gelöst und läßt sich dasselbe nur durch Kochen, Hinzufügen von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, von Chlorammon oder einem anderen Salz, oder endlich auch durch Dialyse abscheiden. Dieses *colloidale Sulfid* unterscheidet sich von den übrigen hier beschriebenen durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich in Wasser löst, wenn man davon die Substanz entfernt, welche seine Fällung bedingte; die Lösung läßt sich durch Filtration reinigen. Uebrigens ist das Sulfid im frisch gefällten Zustande sehr leicht oxydirbar, so daß man, um es rein zu erhalten, bei Abschluß der Luft operiren muß; die nach seiner

scheidung erhaltene Lösung scheint ein *Oxysulfid des Wolframs*, SO_2 , zu sein. — Folgende Sulfide sind entweder nicht oder nicht völlig im colloidalen Zustande zu erhalten, da sie in nachstehend beschriebener Art nicht oder nicht völlig in Auflösung gehen. *Schwefelmolybdän*, durch einen Ueberschufs von verdünnter Essigsäure aus sulfomolybdänsaurem Kalium gefällt, gab nach Dialyse nach 72 Stunden eine braune, neutrale Flüssigkeit. Wenn man mit concentrirter Essigsäure, so erhält man einen dicken, gelatinösen, nur theilweise in Wasser löslichen Niederschlag und dessen Lösung durch Filtrirpapier sich weiter coagulirt.

Colloïdales *Indiumsulfid*, In_2S_3 , wird am besten aus dem Oxyd durch Schwefelwasserstoff erhalten. Seine Lösung sieht dunkel goldfarben aus; dieselbe wird durch Kochen nicht, indess durch Essigsäure, Chlorammon und andere Salze gefällt. Die Sulfide von *Gold*, *Palladium* und *Silber* können nur in sehr verdünnter Lösung aus den Salzen durch Dialyse gewonnen werden. Goldsulfür scheint Au_2S_3 , das Silbersulfid dagegen nach der ähnlichen Formel Ag_2S zusammengesetzt zu sein; ersteres giebt eine dunkelbraune Lösung. Auch die colloidalen Sulfide des *Platins*, *Bleies* und *Wismuths* sind nur mittelst Dialyse aus verdünnten Lösungen zu erhalten; für Thallium wurde das Nitrat, für Blei das Acetat unter Hinzufügung von etwas Essigsäure, für Wismuth das Nitrat, gleichfalls unter Zusatz von etwas Essigsäure, benutzt. Das Thalliumsulfid zeigt eine chokoladene, das Bleisulfid eine dunkelbraune Lösung. Die colloidalen Sulfide des *Eisens*, *Kobalts* und *Nickels* endlich lassen sich in überaus verdünnter Lösung erhalten, und zwar verfährt man derart, dass man diesen betreffenden Lösungen in sehr geringer Menge Schwefelwasserstoff hinzugiebt und dann ein paar Tropfen Ammoniakwasser. Die erhaltenen Lösungen sind sehr leicht oxydirbar. — Nach ihrer Färbung lassen sich obige Sulfide folgendermaßen classificiren: 1) rothbraune Lösungen: die Sulfide des Quecksilbers, Wolframs, Molybdäns, Platins, Goldes, Silbers, Plutoniums, Bleies, Wismuths, Palladiums; 2) grünbraune Lösungen: die Sulfide des Kupfers, Eisens, Kobalts, Nickels; 3) goldgelbe Lösungen: die Sulfide des Cadmiums und Indiums; endlich giebt

4) eine farblose Lösung des Zinksulfid. Ihre *Absorptionsspectra* zeigen eine dunkle Bande vom äußersten Violett bis nach Grün das äußerste Roth ist etwas geschwächt, und endlich ist der sichtbare Theil des Spectrums sehr wenig erhellt; die Spectra des Indiums und Cadmiums sind dagegen im sichtbaren Theil sehr erleuchtet und diese Erscheinung zeigt auch das Schwefelzink. Aehnliche Absorptionsspectra gaben auch die blaue Lösung des molybdänsauren Molybdänoxyds, sowie die milchigen Flüssigkeiten, welche man durch Suspension von Schwefelmilch, Chlorsilber, Kieselsäure oder Thonerde in Wasser erhält. — Endlich wurde Obigem zufolge noch versucht, die *Coagulabilität* der in Rede stehenden *Sulfide* als periodische Function ihrer *Atomgewichte* darzustellen.

C. Lüdeking¹⁾ brachte eine Ergänzung zu dem früher von ihm und Wiedemann²⁾ studirten Verhalten der *Colloide*. Er untersuchte zunächst die *Spannkraft* der Lösungen von Gummi arabicum und Gelatine, wobei Er fand, dafs gegenüber der Angabe von Guthrie³⁾ eine 40procentige Lösung von Gummi arabicum nicht unterhalb 100° (98°), sondern vielmehr genau bei 100° siedete. Eine 50procentige Gelatinelösung siedete bei 99°, und zeigte sich deren Spannkraft etwa nur um 2 bis 3 mm kleiner als diejenige des Wassers. Ferner gab eine 40procentige Lösung von Tragantgummi eine Spannkraftsverminderung von 2 mm, eine 1,55procentige von Agar-Agar gar keine, eine 54procentige von Dextrin eine von 10 mm. Diese Lösungen, wie auch eine 40procentige Stärkelösung siedeten bei 100°. Versuche für das Gefrieren von Gelatine-Wasser-Mischungen wie von Gummiarabikumlösungen gaben folgendes Resultat. Als Stücke aus wasserhaltiger Gelatine, die 25 bis 40 Proc. an letzterer enthielten, in Reagenzgläser von cylindrischer Form gegossen, dann in der Axe mit einer Höhlung zur Aufnahme der Thermometerkugel versehen waren, während mehrerer Stunden in einen Raum von — 16° gebracht wurden, zeigten dieselben keine Andeutung von Gefroren-

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 552. — ²⁾ JB. f. 1885, 113 f. — ³⁾ Phil. Mag. [2] 2, 219. (In den JB. f. 1876 nicht übergegangen.)

an und hatten auch ihre Elasticität beibehalten, trotzdem ihre Temperatur weit unter 0° sank. Wurden nun dünne Schnitte dieser, der niederen Temperatur ausgesetzten Gelatine mittelst des Mikroskopes im polarisirten Lichte untersucht, so zeigten sich weder Eiskrystalle neben der dunkel verbliebenen Eismasse: im Beweis, daß die Gelatinelösung nicht als Ganzes erstarrt, sondern es scheidet sich beim Abkühlen, wie bei einer Salzlösung, das Wasser von der Gelatine. Eine 50procentige Lösung von *gummi arabicum* erstarrte nicht bei -18° ; dies trat nur bei einer verdünnteren ein. — Bei der Bestimmung der *specifischen Gewichte* von Colloiden wurden direct Stücke einer 50procentigen, 25procentigen und 10procentigen Gelatine-Gallerte in Luft und Wasser gewogen; es fanden sich folgende Zahlen:

	Spec. Gew. gefunden (S)	Spec. Gew. berechnet (S')	Differenz	S/S'
50proc. Gelatine . .	1,242	1,206	0,036	1,02985
25proc. „ . .	1,135	1,103	0,032	1,02901
10proc. „ . .	1,069	1,042	0,0278	1,02669

Das specifische Gewicht der reinen Gelatine beträgt 1,412; man erkennt, daß das gefundene specifische Gewicht der Lösungen beträchtlich größer ist als das berechnete, welche Thatsache auf die starke Contraction bei der Bildung derselben zurückzuführen ist, und zwar, wie auch besondere Versuche lehrten, auf die Contraction des Wassers der Gallerte.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

F. Wald¹⁾ behandelt die Schwierigkeiten²⁾, welche Seiner Ansicht nach in der *Thermodynamik* der Annahme *vollkommen umkehrbarer Processe* entgegenstehen, und zeigt, wie dieselben umgangen werden können. Ferner weist Er darauf hin, daß der *zweite Hauptsatz* noch in der Weise einer Erweiterung fähig ist, als er die Geschwindigkeit der Naturprocesse mit einschließt.

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 523. — ²⁾ JB. f. 1887, 194.

C. Dieterici¹⁾ hat das *mechanische Wärmeäquivalent* von Neuem bestimmt und den Werth 432,7 kgm erhalten. Zur Bestimmung desselben diente das Joule-Lenz'sche Gesetz, indem die von einem elektrischen Strome in dem durchflossenen Leiter entwickelte Wärmemenge gemessen wurde. Dieser Weg empfiehlt sich deshalb, weil die Constanten, welche nothwendig sind, um die elektrischen Messungen auf mechanisches Maass zurückzuführen, in den letzten Jahren mit grosser Genauigkeit ermittelt sind. Zur Wärmemessung wurde ein Eiscalorimeter verwendet, als Wärmeeinheit diente die mittlere Calorie, d. h. der hundertste Theil derjenigen Wärmemenge, welche von einer Gewichtseinheit Wasser abgegeben wird, die sich von 100 auf 0° abkühlt. Aus letzterem Umstande lässt sich das Endresultat nicht mit den bisher vorliegenden Werthen direct vergleichen, da diesen nicht die mittlere, sondern eine bestimmte Calorie zu Grunde liegt und eine Zurückführung der betreffenden Werthe aufeinander schwierig ist, weil die Veränderung der *specifischen Wärme des Wassers* mit der Temperatur noch verhältnissmässig wenig bekannt ist. Dieterici hat deshalb von einer solchen Zurückführung Abstand genommen und es vorgezogen, den umgekehrten Weg zu beschreiben, d. h. aus den verschiedenen bisher vorliegenden Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalentes den Gang der *specifischen Wärme des Wassers* herzuleiten. Er gelangt schliesslich zu den nachstehenden Werthen:

Temperatur:	0°	10°	20°	30°	40°	70°	100°
Spec. Wärme:	1,000	0,9943	0,9893	0,9872	0,9934	1,0120	1,0303

Ch. M. Deventer²⁾ giebt einfache, mathematische Herleitungen für einige, namentlich die Chemie angehende *thermodynamische* Beziehungen. Insonderheit werden auch die von Gibbs und van't Hoff³⁾ für *verdünnte Lösungen* gegebenen Sätze der *Thermochemie* auf beliebige Concentrationen ausgedehnt. Deventer geht von der Annahme aus, dass zwei verschiedene Formen einer Materie im Gleichgewicht sind und leitet sodann mit Hülfe der

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 417. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 92. — ³⁾ In der JB. f. 1885, 19 erwähnten Abhandlung.

Princips von der Vermehrung der Entropie die folgende Gleichung her:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{v, \vartheta} \cdot \left(\frac{\partial x'}{\partial \vartheta}\right)_v \geq 0$$

(worin E die Energie, ϑ die Temperatur, v das Volumen und x die Grenze bezeichnet, bis zu welcher die Reaction fortgeschritten ist), welche aussagt, dafs in dem betreffenden Systeme bei constantem Volumen und steigender Temperatur der Process in dem Sinne verläuft, dafs Wärme gebunden wird. — Ferner wird durch die Gleichung von van der Waals

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{v, \vartheta} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_{\vartheta} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{v, \vartheta} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial \vartheta}\right)_v$$

(worin s die Entropie des Systems darstellt, die übrige Bezeichnung aber dieselbe wie oben geblieben ist) entwickelt, und daraus wiederum der *van't Hoff'sche Satz über die Reactionswärme* abgeleitet. Schliesslich wird gezeigt, wie bei beliebiger Concentration eine *isothermische Volumenverringerung* stets eine gröfsere Druckvermehrung im Gefolge hat, wenn die Reaction unterbleibt, als wenn sie eintreten kann.

Die Abhandlung von L. Boltzmann¹⁾ über einen von Pebal vermutheten, *thermochemischen Satz* ist auch anderweitig²⁾ mitgetheilt.

M. Brouillon³⁾ behandelt in einigen Abhandlungen die sogenannten *permanenten Deformationen* vom Standpunkte der *Thermodynamik*. Es handelt sich dort um rein theoretische Entwicklungen, deren Anwendungen und Folgerungen in einer ausführlicheren Arbeit in Aussicht gestellt werden.

H. Tomlinson⁴⁾ hat Seine Untersuchungen⁵⁾ über *permanent gedrückte Drähte* von Eisen, Aluminium, Silber, Kupfer und Platin weiter ausgedehnt. Auch ein *temporär gedrückter Eisendraht* zeigte, als er durch den galvanischen Strom glühend gemacht wurde, die gleiche Erscheinung, wie ein permanent gedrückter. Wurde

¹⁾ JB. f. 1887, 194. — ²⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 935. — Compt. rend. 106, 416, 482, 537 u. 589. — ³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 90. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 226.

einfacher, gedrillter Eisendraht von einer Metallspirale umgeben und diese mit einem empfindlichen Reflexionsgalvanometer verbunden, so machte die Nadel des letzteren bei dunkler Rothgluth zunächst eine plötzliche Ablenkung, entsprechend einem plötzlichen Verlust an Magnetismus, und erst bei heller Rothgluth tritt die plötzliche Drillung ein. Beim Abkühlen des Drahtes tritt dagegen umgekehrt zuerst die Entdrillung und wenige Secunden später die plötzliche Verrückung der Galvanometernadel ein. Aehnliche Erscheinungen wurden auch bei der Biegung von Eisendrähten beobachtet. Es scheinen somit zwei *kritische Temperaturen für das Eisen* zu existiren, eine niedere, etwa bei dunkler Rothgluth, und eine höhere bei heller Rothgluth. Bei der ersteren verliert das Eisen beim Erwärmen seine magnetischen Eigenschaften, bezw. gewinnt sie wieder beim Erkalten. Bei der zweiten zeigt das Metall im Spannungszustande eine Veränderung, die einem plötzlichen Anwachsen der Elasticität entspricht, wenn das Eisen erwärmt wird, dagegen auf eine Abnahme der Elasticität hinweist, wenn Abkühlung stattfindet. Bezüglich der letzteren Temperatur besteht bei gut ausgeglühtem Eisen für das Erwärmen und das Abkühlen kein Unterschied, die Veränderung tritt stets bei demselben Punkte ein, bei nicht angelassenem Eisen kann sich dieselbe aber durch die sogenannte Coëreitivkraft bis zur niederen kritischen Temperatur verzögern, wo sich dann die sogenannte Recalescenz zeigt.

Derselbe¹⁾ erklärte in einer weiteren Abhandlung das Verhalten des *Eisens* bei den *kritischen Temperaturen* und insonderheit die *Recalescenz* in der Weise, daß Er annimmt, es finden bei den betreffenden Temperaturen molekulare Umlagerungen statt, welche eine bestimmte Wärmemenge absorbiren bezw. abgeben. Wird demnach beim Abkühlen des Eisens eine der kritischen Temperaturen erreicht, so muß eine entsprechende Wärmemenge frei werden; ist nun aber das Eisen nicht angelassen, so wird der Uebergang der Moleküle in die der niedrigen Temperatur entsprechenden Lagen durch die innere Reibung verzögert, und

¹⁾ Phil. Mag. [5] 25, 103.

die Umlagerung erfolgt explosiv unterhalb der kritischen Temperatur, wobei die *Recalescenz* auftritt. An gewissen Eisensorten findet die *Recalescenz* bei 800° oder darüber, an anderen schon bei 550° und selbst darunter statt, und diejenigen, welche durch Ausglühen am meisten weich werden, zeigen diese Erscheinung nur in geringstem Grade.

J. Parker¹⁾ behandelt in einer rein theoretischen Abhandlung die *Thermodynamik der Kryohydrate* auf Grund der von Guthrie²⁾ ermittelten experimentellen Daten. Er findet, daß der *Gefrierpunkt* eines Kryohydrats durch Druck erniedrigt oder erhöht werden muß, je nachdem das betreffende Lösungsmittel beim Gefrieren sich ausdehnt oder zusammenzieht. Ferner weist Er nach, daß dagegen die Zusammensetzung des Kryohydrats vom Drucke unabhängig sein muß.

Ch. Antoine³⁾ entwickelt in einem kurzen Auszuge aus einer größeren, später erscheinenden Abhandlung Formeln, welche die Beziehungen zwischen Druck, *specifischer Wärme* und Temperatur wiedergeben.

Derselbe⁴⁾ giebt sodann neue Formeln, um die *Beziehungen zwischen Temperatur und Spannung von gesättigten Dämpfen* exact wiederzugeben. Für Wasser gelangt Er zu dem folgenden Ausdruck: $P = \left(\frac{t + 55}{155} \right)^{5,5}$, worin P den Druck in Atmosphären und t die Temperatur bezeichnet. Allgemein empfiehlt Er aber die Formel $\log P = A \left(D - \frac{1000}{\theta} \right)$, in welcher A und D Constanten darstellen und θ die Temperatur bezeichnet, welche jedoch nicht vom absoluten Nullpunkte ab, sondern von einem besonderen, für jede Substanz zu bestimmenden Nullpunkte ab zu zählen ist. Die mit Hülfe dieser Formel berechneten Werthe sind mit den vorliegenden Beobachtungsdaten in guter Uebereinstimmung.

J. Parker⁵⁾ sucht den *Carnot'schen Satz* auf gewisse

¹⁾ Phil. Mag. [5] 25, 406. — ²⁾ JB. f. 1874, 41; f. 1875, 66 f., 189; f. 1877, 76; f. 1878, 55, 56; f. 1884, 183 f. — ³⁾ Compt. rend. 106, 116. —

⁴⁾ Dasselbst 107, 681, 778 u. 836. — ⁵⁾ Phil. Mag. [5] 25, 512.

Processe auszudehnen, welche schlechthin nicht als umkehrbar zu bezeichnen sind, bei denen aber jedoch in jedem Augenblick das betrachtete System sich in *thermodynamischem Gleichgewicht* befindet. Als einen solchen Proceß bezeichnet Er die Auflösung von festem *Chlornatrium* in einer gesättigten wässerigen Lösung durch langsames Erwärmen, da sich beim Abkühlen nicht Chlornatrium, sondern das Hydrat $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abscheidet. Von anderen Forschern dürften derartige Processe noch zu den umkehrbaren gerechnet werden, da sich die Umkehrung, wenn auch nicht direct, so doch auf anderem Wege erzielen läßt.

Pellat¹⁾ wendet das *Carnot'sche Princip* auf einige *endothermische Reactionen* an. Bezeichnet T' die niedrigste Temperatur, welche bei einer *exothermischen Reaction* auftritt, so kann die umgekehrte, endothermische Reaction nur dann eintreten, wenn die hierzu erforderliche Wärmemenge von einer Quelle stammt, deren Temperatur höher ist als T' . Soll der Verlauf dieser endothermischen Reaction ferner bei einer Temperatur vor sich gehen, welche niedriger ist als T' , so muß jene Quelle eine um so höhere Temperatur über T' besitzen, je größer die absorbierte Wärmemenge ist. Die Zersetzung der *Kohlensäure* in den lebenden *Pflanzen* ist ein endothermischer Proceß. Derselbe kann trotz der erforderlichen, beträchtlichen Wärmeabsorption bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, weil die Sonne hier als Wärmequelle dient und die Temperatur derselben bedeutend höher ist, als die Verbrennungstemperatur der in den Pflanzen sich bildenden organischen Substanzen.

P. Gerber²⁾ leitet aus den Beobachtungen Regnault's³⁾ über die Ausdehnungs- und Spannungscoefficienten der Gase den wahren Nullpunkt der absoluten Temperatur gleich -274.43 her. Ferner erörtert Er die *zweite Hauptgleichung der mechanischen Wärmelehre* und gelangt zu den beiden nachstehenden Sätzen:
1) Die äußere und innere Arbeit, welche Wärme bei unveränderlicher Temperatur vollführt, hängt so von den Größen der

¹⁾ Compt. rend. 107, 84. — ²⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 455. — ³⁾ Siehe die JB. f. 1869, 78 und JB. f. 1871, 66 vermerkten Arbeiten.

Wärme und Temperatur ab, daß ihre Variation zugleich mit der Variation der Wärmegröße verschwindet. 2) Das Verhältniß der bei unveränderlicher Temperatur in einen Körper übergeführten Wärme zum absoluten Werthe der Temperatur selbst ist so von der Temperatur und der Geschwindigkeit, mit welcher die Größe der Wärme sich beim Uebergange zu einer anderen Temperatur ändert, abhängig, daß seine Variation zugleich mit der Variation der Geschwindigkeit gleich Null wird. Diese beiden Sätze werden sodann auf den Proceß des *Verdampfens* angewendet und bei einer Reihe von Substanzen mit den vorliegenden Beobachtungsdaten in Uebereinstimmung gefunden.

A. Sandrucci¹⁾ entwickelt auf Grund der mechanischen Wärmetheorie die nachstehende Gleichung für die wahre *Wärmecapacität* K :

$$\frac{C_p - K}{C_p - C_v} = \frac{A T}{C_p - C_v} \int \left(\frac{d^2 p}{dt^2} \right) dv + 1.$$

Die Discussion derselben führt ihn sodann zu folgenden Schlüssen: Die *specifische Wärme bei constanten Volumen* C_v wird für alle diejenigen Fälle $= K$, wo $\int \left(\frac{d^2 p}{dt^2} \right) dv = 0$ ist. Dies trifft aber nach dem *Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz* für alle vollkommenen Gase zu. Für die Flüssigkeiten benutzt er, da es hier an einer sicher begründeten Zustandsgleichung fehlt, den von ihm hergeleiteten Ausdruck $dp/dt = \alpha/[\beta(1 + A)]$, in welchem α den Ausdehnungscoefficienten bei constantem Druck, β den Compressibilitätscoefficienten und A die Ausdehnung der Flüssigkeit von 0 bis t Grad bezeichnet. Da diese Größen Functionen der Temperatur sind, so ist natürlich $d^2 p/dt^2$ von Null verschieden, und zwar meist negativ, nur für Wasser positiv. Es ergibt sich daraus für Wasser $K < C_v$, für andere Flüssigkeiten, wie Alkohol, Aether etc., $K > C_v$. Vorstehende Schlüsse ändert er sodann durch einen Vergleich der von ihm berechneten Werthe K mit den von Zeuner gegebenen specifischen Wärmen bei constantem Volumen bestätigt. Ferner wird gezeigt, daß

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 81.

auch die *Constanz der specifischen Wärme bei constantem Druck* für vollkommene Gase sich aus den allgemein gültigen Sätzen der mechanischen Wärmetheorie und dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz direct herleiten läßt, ohne dafs man nöthig hat die innere Arbeit der Gase als verschwindend klein anzunehmen. Schliesslich wird noch dargethan, dafs, so weit gleichfalls nur vollkommene Gase in Betracht kommen, sowohl bei *adiabatischen Processen* als auch bei *Druckänderungen unter constantem Volumen* die Zunahme der Molekulargeschwindigkeit, welche einer unendlich kleinen Druckänderung entspricht, für alle Gase denselben Werth besitzt. Für andere Körper gestaltet sich dagegen dieser Zuwachs der molekularen Geschwindigkeit bei constantem Volumen gröfser als bei einem adiabatischen Process.

L. Boltzmann¹⁾ erörtert einige Fragen der *kinetischen Gastheorie* und vertheidigt gegenüber den abweichenden Ansichten Tait's²⁾ die von ihm gegebenen Beweise für das Avogadro'sche Gesetz sowie für das Gesetz von Maxwell betreffend die *Vertheilung der Geschwindigkeit auf die Gasmoleküle*. Schliesslich wird auch noch das Problem, betreffend das *Wärme-gleichgewicht in Gasen*, welche von äufseren Kräften beeinflusst werden, von Neuem behandelt.

P. G. Tait³⁾ hält den genannten Ausführungen Boltzmann's gegenüber Seine⁴⁾ Ansichten aufrecht und sucht in den ersteren eine Reihe von Mißverständnissen nachzuweisen.

L. Boltzmann⁵⁾ schrieb ferner eine mathematisch-physikalische Abhandlung über das *Gleichgewicht der lebendigen Kräfte* zwischen progressiver und Rotationsbewegung bei *Gasmolekülen*.

W. Ostwald⁶⁾ zeigt, dafs das Gesetz, wonach die *Ausflufsgeschwindigkeit eines Gases durch eine enge Oeffnung* proportional ist der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte, unabhängig ist von den hypothetischen Annahmen der *kinetischen Gastheorie*. Auf den gleichen Gegenstand beziehen sich auch

¹⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 891; Phil. Mag. [5] 25, 81. — ²⁾ Phil. Mag. [5] 25, 172. — ³⁾ Phil. Mag. [5] 25, 172. — ⁴⁾ JB. f. 1886, 165. — ⁵⁾ Berl. Akad. Ber. 1888, 1895. — ⁶⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 81.

ange Bemerkungen von F. Richarz¹⁾ und E. O. Meyer²⁾, sowie eine Nachschrift von W. Ostwald³⁾.

L. Natanson behandelt in einer rein mathematischen Arbeit⁴⁾ die *kinetische Theorie der unvollkommenen Gase*. — In zwei weiteren Abhandlungen⁵⁾ widerlegt Er sodann speciell die von Hirn⁶⁾ gegen die kinetische Gastheorie aufgestellten Bedenken, welche wesentlich darauf fussen, daß beim Ausströmen eines Gases in ein leeres Gefäß das ausgeströmte Gas eine geringe Temperaturerhöhung, das zurückgebliebene Gas dagegen eine Temperaturerniedrigung aufweist. Natanson erklärt diesen Umstand in der Weise, daß Er zeigt, wie die mit größerer Geschwindigkeit begabten Moleküle die Aushufsöffnung leichter passiren müssen, während die langsamer schwingenden Moleküle vorwiegend zurückbleiben. Er berechnet unter dieser Annahme sodann, daß sich die absolute Temperatur des nach kurzer Zeit ausgeströmten Gases zu der ursprünglichen Temperatur wie 4:3 verhalten müsse. Dieses Verhältniß stellt jedoch nur eine obere Grenze dar, da die nachfolgenden Gastheile immer geringere Temperaturerhöhungen annehmen. Im Großen und Ganzen stehen diese Berechnungen mit einigen diesbezüglichen Beobachtungen von Joule in Uebereinstimmung und Natanson zieht hierin eine Bestätigung des Maxwell'schen Gesetzes über die Vertheilung der Geschwindigkeit auf die einzelnen Moleküle.

G. Hirn⁷⁾ hält Natanson gegenüber Seine⁶⁾ Einwendungen gegen die *kinetische Gastheorie* und speciell gegen die Annahme *gleicher Geschwindigkeiten für die verschiedenen Moleküle* unrichtig, indem Er auszuführen sucht, wie alsdann jede Gesetzeslosigkeit ausgeschlossen sei.

A. Walsmuth⁸⁾ beschreibt eine einfache Vorrichtung zum Bestimmen der *Temperaturänderungen beim Ausdehnen und Zusammenziehen von Metalldrähten*. Die betreffenden Drähte werden mit einem Neusilberdraht derart zusammengelöthet, daß sie eine

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 338. — ²⁾ Daselbst, S. 340. — ³⁾ Daselbst, S. 342.

⁴⁾ Ann. Phys. [2] 33, 683. — ⁵⁾ Compt. rend. 107, 164; Ann. Phys. [2] 4, 370. — ⁶⁾ Vgl. Clausius resp. Hirn, JB. f. 1886, 164. — ⁷⁾ Compt. rend. 107, 66. — ⁸⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 52.

Säule bilden und sodann mit einem kleinen astasirten Galvanometer verbunden, dessen Ausschläge zur Ermittlung der Temperatur dienen.

L. Calderon¹⁾ giebt Anweisungen zum genauen Ablesen der Thermometer. Um den Parallaxenfehler auszuschließen, wie die übrigen Beobachtungsfehler möglichst klein zu machen, verfährt Er in der Weise, daß Er mittelst eines genauen Kathetometers mit Mikrometerschraubenführung zunächst die Entfernung der beiden Scalenstriche mißt, zwischen welchen die Quecksilberkuppe einsteht, und sodann in gleicher Weise die Entfernung dieser Kuppe von einem der benachbarten Theilstriche ermittelt. Bezeichnet a die erste, p die zweite GröÙe, so ist natürlich $\frac{p}{a}$ der Werth, welcher dem durch den betreffenden Theilstrich gegebenen Grade algebraisch hinzuzufügen ist, um die exacten Angaben des Thermometers zu erhalten. Die weiteren Ausführungen sind von rein metronomischem Interesse.

R. Weber²⁾ hat die *Depressionsgrößen an Thermometern* bei einer Reihe weiterer (Glassorten³⁾) bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt die gefundenen Werthe gekürzt wieder.

Glassorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si O ₂ . . .	69,96	67,93	67,45	66,51	68,71	69,98	68,90	Verfärbungenes Glas (nicht analysirt)	70,00
Al ₂ O ₃ . . .	2,82	2,68	2,62	1,80	3,37	2,74	0,12		0,00
Ca O	5,35	10,60	12,07	14,83	10,71	7,16	7,93		12,00
Na ₂ O	14,85	14,90	15,41	14,16	15,57	20,12	13,92		12,00
K ₂ O	7,04	3,69	2,45	2,70	1,64	0,00	9,73		0,00
Depression .	0,29	0,11	0,076	0,045	0,06	0,065	0,37	0,18	0,00
Anstieg . .	0,60	0,30	0,22	0,15	0,12	0,13	0,60	0,34	0,00

Die Depressionsbestimmungen wurden zwei- bis dreimal wiederholt; in der Tabelle findet sich nur der mittlere Werth. Die *Anstieg des Eispunktes* gilt für die Zeitdauer der Depression.

¹⁾ Ber. 1888, 3303. — ²⁾ Dasselbst, S. 1086. — ³⁾ Weber, JB. f. 1883.

stimmungen, welche im Minimum etwa sechs Monate umfasste. — Die Versuche bestätigen die in der früheren Arbeit (l. c.) gefundenen Gesetze, daß das gleichzeitige Vorhandensein von Kali und Natron in den Gläsern wesentlich die Gröfse der Depression bedingt. Ferner kommt Weber noch zu folgenden Schlüssen: Sowohl der Gehalt an Kalk als der Gehalt an Kieselsäure beeinflussen die *Depression* nur in geringem Mafse und ein Variiren derselben vermag nicht den Fehler zu corrigiren, den das gleichzeitige Vorhandensein von Kali und Natron hervorruft. Das Verhältniß von Kalk zu Alkali ist besonders maßgebend für die *Widerstandsfähigkeit eines Glases gegen Atmosphärien*. Thonerde übt nur geringe Einwirkung auf die Depression, ist aber insofern von Bedeutung, als es die Verflüssigung und Durchschmelzung des Glassatzes befördert. Den günstigen Einfluß der Glasamogenität lehrt die Glassorte Nr. 8, welche durch Ueberfangen verschiedener anderer Sorten erhalten wurde und eine gröfsere Depression zeigt als jene. Die Leistungen der Thermometer hinsichtlich der constanten Lage des Nullpunktes hängen ab von dem Reinheitsgrade der Alkalimaterialien (Freisein der Potasche von Natron bezw. der Soda von Kali), welche zur Herstellung des betreffenden Thermometerglases Verwendung finden.

H. F. Wiebe¹⁾ bespricht die *Standänderungen der Quecksilberthermometer nach Erhitzung auf höhere Temperaturen* und gibt hierzu einige neue Versuche. Thermometer aus Jenaer wie englischem Glase halten in Bezug auf diesen Anstieg die gleiche Reihenfolge ein wie bei der Depression. Eine neunzehnstündige Erwärmung eines Thermometers aus Jenaer Normalglas auf 300° reichte hin, um die Veränderlichkeit desselben beim Gebrauch bis zu Temperaturen von 260° unerheblich zu machen. Das Jenaer Normalglas verhält sich hohen Erhitzungen gegenüber auch günstiger, als das englische Bleiglas und das Kaliglas, und mehr als dreimal so günstig, als das frühere Thüringerglas. Die *Gasabscheidungen*, welche bei andauerndem Erhitzen eines Thermometers erfolgen, werden, da sie von dem Quecksilber beim

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 1521.

Abkühlen nicht wieder absorbiert werden, als aus der Glasmasse herrührend bezeichnet.

J. T. Bottomley¹⁾ beschreibt ein *praktisches Luftthermometer*, welches sich von dem Jolly'schen Instrument wesentlich dadurch unterscheidet, daß Thermometergefäß und Manometer von einander getrennt sind und nur durch einen Schlauch miteinander verbunden werden. Als Volumanzeiger dient ein U-förmiges Rohr von 1 mm Durchmesser, welches durch eine Capillare mit dem Thermometergefäß in Verbindung steht und an zwei Stellen kugelförmig aufgeblasen ist, um ein Eintreten der Sperrflüssigkeit, sei es in das Thermometergefäß, sei es in den Schlauch, zu vermeiden. Als Sperrflüssigkeit wird *Schwefelsäure* dem Quecksilber vorgezogen. In den Verbindungsschlauch mündet der mit einer Schraube regulirbare Luftcompressionsapparat.

L. Cailliet²⁾ beschreibt ein *neues Luftthermometer*. An Stelle des bisher gebräuchlichen, an beiden Enden offenen Quecksilbermanometers tritt ein Barometer, d. h. ein Manometer, welches an dem einen Ende geschlossen und luftleer ist. Die Messungen mit einem solchen Instrumente gestalten sich natürlich unabhängig vom Luftdruck. Das Manometer steht ferner bei der Einstellung des Quecksilbers auf das constante Volumen seitlich mit einem Quecksilberréservoir in Verbindung, welches je nach Bedürfnis den Zufluß von Quecksilber ermöglicht. Die Einstellung auf das gleiche Volumen erfolgt ferner mit Hilfe eines elektrischen Signals. An der betreffenden Stelle des Manometers (Barometers) findet sich ein Platindraht eingeschmolzen, welcher mit einer elektrischen Klingel in Verbindung steht. Sobald das Quecksilber die Platinspitze berührt, ertönt das Signal.

M. Crafts³⁾ hebt die Vorzüge hervor, welche die Benutzung des elektrischen Signals bei dem vorstehend erwähnten *Luftthermometer* gewährt. Dasselbe ist von ihm bereits früher vielfach benutzt worden. Desgleichen erörtert Er die näheren Umstände, unter denen sich dieses Cailliet'sche Luftthermometer

¹⁾ Phil. Mag. [5] 26, 149. — ²⁾ Compt. rend. 106, 1055. — ³⁾ Dasselbe S. 1222.

ter besonders empfiehlt und beschreibt schliesslich eine elektrische Vorrichtung, welche bei der Einstellung auf das constante Volumen den Quecksilberstrom unterbricht, sobald das Signal ertönt.

L. Caillietet und E. Colardeau¹⁾ haben untersucht, bis zu welchen Grenzen das von Ihnen (S. 302) angegebene *Luftthermometer*, wenn es mit Wasserstoff gefüllt ist, zur Messung niedriger Temperaturen verwendet werden darf. Zu diesen Zwecken haben sie die Temperaturen einiger Kältemischungen einerseits mit dem Wasserstoffthermometer ermittelt, andererseits gleichzeitig auf elektrischem, calorimetrischem und thermoöktrischem Wege bestimmt. Sämmtliche Methoden geben bis zu -100° übereinstimmende Werthe. Der *Wasserstoff* muß sich demnach bei diesen Temperaturen noch als vollkommenes Gas verhalten.

P. Chappius²⁾ hat im Auftrage des „Bureau international des poids et mesures“ Vergleichen zwischen *Gas-* und *Quecksilberthermometern* vorgenommen. Bei der Prüfung der hierzu benutzten acht Normalthermometer aus hartem Glase findet Er zunächst, daß dieselben unter einander keinerlei systematische Unterschiede zeigen. Das zu den Vergleichen benutzte *Luftthermometer* zeigte die folgenden charakteristischen Eigenthümlichkeiten: Das Thermometergefäß war aus Platiniridium gefertigt und faßte ungefähr 1 Liter. Das Manometer war direct mit einem Barometer verbunden, dessen Rohr in den offenen Schenkel des ersteren tauchte, so daß die Ablesungen beider Instrumente direct hinter einander und mit demselben Kathetometer ausgeführt werden konnten. — Sämmtliche Hilfsmessungen und Correctionen wurden auf das Sorgfältigste ermittelt, insbesondere auch die variable Temperatur und das variable Volumen des sogenannten schädlichen Raumes berücksichtigt. Als Füllung des Thermometergefäßes dienten nach einander Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff. Alle drei Gase wurden vor der Verwendung neu dargestellt sowie vollständig gereinigt und getrocknet. — Die Vergleichen erstreckten sich auf ein Temperaturintervall von -25 bis $+78^{\circ}$. Die erhaltenen

¹⁾ Compt. rend. 106, 1489. — ²⁾ Arch. ph. nat. [3] 20, 5, 153 u. 248.

Werthe verschiedener Versuchsreihen stimmen unter sich befriedigend überein. Um die Differenz zwischen dem Gas- und dem Quecksilberthermometer analytisch zum Ausdruck zu bringen, wird die nachstehende Formel benutzt:

$T_{gas} - T_{hg} = x (100 - T_{hg}) T_{hg} + y (100^2 - T_{hg}^2) T_{hg} + z (100^3 - T_{hg}^3) T_{hg}$
und zwar werden für jedes der drei Gase eigene Constanten, x , y und z , berechnet. Dieselben lauten:

	x	y	z
N	$-0,10378 \pm 0,000157$	$+7,305 \pm 0,452 \cdot x \cdot 10^{-4}$	$-2,481 \pm 0,322 \cdot x$
CO ₂	$-0,073296 \pm 0,0002917$	$+5,6588 \pm 0,8219 \cdot x \cdot 10^{-4}$	$-1,6678 \pm 0,5754 \cdot x$
H	$-0,109210 \pm 0,0001330$	$+0,3815 \pm 0,3815 \cdot x \cdot 10^{-4}$	$-1,1577 \pm 0,2746 \cdot x$

Hiernach gestaltet sich für alle Temperaturen geringer als 60° der Gang des Quecksilberthermometers von demjenigen des Gasthermometers verschieden. Für alle höheren Temperaturen bleibt die gefundene Differenz innerhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenzen. — Aus dem Gangunterschiede zwischen dem Wasserstoffthermometer einerseits und den Kohlensäure- und Stickstoffthermometern andererseits wird ferner gefolgert, daß die Ausdehnungscoefficienten der letztgenannten Gase sich mit der Temperatur merklich ändern müssen. Unter der Annahme, daß der Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs von der Temperatur unabhängig, werden schließlich für *Stickstoff* und *Kohlensäure* die nachstehenden *Ausdehnungscoefficienten* hergeleitet.

Temperatur	Mittlerer Ausdehnungscoefficient	
	für N	für CO ₂
— 20 bis 0°	0,000367713	0,000373807
0 " + 20°	0,000367641	0,000373275
0 " + 40°	0,000367567	0,000373029
0 " + 100°	0,000367466	0,000372177

Der mittlere Ausdehnungscoefficient des *Wasserstoffs* zwischen 0 und 100° bei 1 mm Anfangsdruck, welcher bei obigen Berechnungen als unabhängig von der Temperatur angenommen wurde, beträgt 0,000366254.

Ch. Ed. Guillaume¹⁾ erörtert, in welcher Weise die unter Temperaturgrenze zu bestimmen ist, bei welcher die Angabe

¹⁾ Arch. ph. nat. [3] 20, 306.

des Wasserstoffthermometers erheblich von der thermodynamischen Temperaturscala abzuweichen beginnen. Gleichzeitig giebt Er eine Reihe kritischer Bemerkungen zu den bisherigen Versuchen, für niedrige Temperaturen zu messen. Speciell wird die von Cailletet und Colardeau¹⁾ bei -100° gefundene große Differenz von 12° zwischen dem Gas- und dem Alkoholthermometer erklärt, sowie einige Messungen Wroblewski's²⁾ mit dem Kupfer-Neusilberelement durch Benutzung einer anderen Interpolationsformel mit den übrigen Beobachtungsdaten in bessere Übereinstimmung gebracht. Für die Temperaturmessung, einerseits mit Hilfe dieses Thermoëlementes, andererseits auf Grund der Widerstandsänderung des Kupfers, wird schließlich die nachfolgende Vergleichsscala aufgestellt.

Thermoëlement	-193°	-200°	-201°
Leitungswiderstand . .	$-200,3^{\circ}$	$-211,0^{\circ}$	$-216,1^{\circ}$

Das Wasserstoffthermometer wird in der Nähe von -200° noch als zuverlässig erklärt.

W. Markwald³⁾ giebt eine kritische Zusammenstellung der bisher aufgefundenen gesetzmässigen Beziehungen zwischen Siedepunkt und chemischer Zusammensetzung und glaubt im Großen und Ganzen Folgendes constataren zu können: 1. Das Kopp'sche Gesetz, daß der Siedepunkt in homologen Reihen beim Wachsen des Moleküls um eine CH_2 -Gruppe um ca. 20° steigt, ist nur gültig für die Alkohole, Säuren, Ester und Ketone. 2. Für die Aldehyde und die Alkylhalogenide gelten besondere Gesetzmässigkeiten. 3. Für die Siedepunkte isomerer Verbindungen gilt das Gesetz, daß die normale Verbindung am höchsten, die verzweigte mit den meisten Methylgruppen am niedrigsten siedet. 4. Isomeren, Sauerstoff oder Halogen enthaltenden Körpern gilt der Siedepunkt in dem Masse, als diese Atome in die Mitte der Atomkette rücken. Bei den entsprechenden primären und sekundären Alkoholen beträgt diese Differenz 19° . 4. Ent-

¹⁾ Dieser JB., S. 303. — ²⁾ In der JB. f. 1885, 137 ff. ausgezogenen Handlung. — ³⁾ Chem. Centr. 1888, 395 (Ausz.).
Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

sprechende Verbindungen der Aethan- und der Aethylenreihe haben den gleichen Siedepunkt, während im Uebrigen die an Wasserstoff ärmeren Verbindungen erheblich höher siedend. 5. Entsprechende Phenole und Amine stimmen im Siedepunkte überein. 6. Durch den Eintritt einer *Hydroxylgruppe* wird der Siedepunkt um circa 100° erhöht. 7. Durch den Eintritt eines *Chloratoms* erhöht sich der Siedepunkt um circa 60° . Tritt indessen ein weiteres Chloratom an dasselbe Kohlenstoffatom, so wird der Siedepunkt dadurch nicht mehr wesentlich erhöht. 8. Wird ein Chloratom durch ein *Brom-* oder *Jodatom* ersetzt, so erhöht sich der Siedepunkt um circa 22,5 beziehungsweise 50° . 9. Vereinigen sich zwei Verbindungen unter Wasseraustritt, so ist der Siedepunkt des neuen Körpers gleich der Summe derjenigen seiner Componenten vermindert um 100 bis 120° . 10. Körperreihen von gleichen Siedepunktsdifferenzen zeigen auch unter erhöhtem oder verringertem Druck gleiche Siedepunktsdifferenzen; in letzterem Falle sind dieselben aber von geringerer Größe. Ihre kritischen Temperaturen zeigen dagegen die gleichen Differenzen wie die Siedepunkte unter normalem Druck. Markwald versuchte schließlich, einen Theil der angegebenen Gesetzmäßigkeiten theoretisch näher zu begründen.

G. W. A. Kahlbaum¹⁾ weist nach, daß die Temperatur der aus einer *Salzlösung* aufsteigenden *Dämpfe* von der Temperatur der Salzlösung abhängt. Ein Thermometer, welches über siedender Chlorcalciumlösung angebracht war, zeigte stets Temperaturen, welche oberhalb des Siedepunktes des Wassers lagen und zwar auch dann, als das Thermometergefäß 50 cm von der Flüssigkeitsoberfläche entfernt wurde. Die benutzten Siedegefäße waren theils aus Glas, theils aus Metall. Um die Wärmestrahlung der sich über die Temperatur der Flüssigkeit erhaltenden Gefäßwände auf das Thermometer auszuschließen, war das letztere in einen doppelten Dampfmantel eingeschlossen, wie solcher auch bei den gebräuchlichen Gefäßen zu Siedepunktsbestimmungen hergerichtet ist.

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 776.

C. Puschl¹⁾ publicirt Seine Arbeit²⁾ über den höchsten Siedepunkt der Flüssigkeiten noch einmal.

L. Henry³⁾ hat in weiterer Ausführung Seiner⁴⁾ Arbeiten über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen aufser den untersuchten noch eine große Menge anderer Körper, als Acetone, Alkohole (der Fett- und aromatischen Reihe), Aether, Ester, Aldehyde, sodann Chloride und Säurechloride, sowie endlich Chloride von Alkoholen, Aethern, Ketonen, Aldehyden, Estern und Säuren auf ihren Siedepunkt geprüft. Aus den gesammten Untersuchungen, deren Einzelheiten hier (weil nur bekannte Verbindungen beobachtet wurden) nicht mitgetheilt werden können, zog Er folgende Schlüsse: 1. Die Substitution der Radicale O, OH, OCH₃ und OC₂H₅ an Stelle des Wasserstoffs in die Kohlenwasserstoffe vermindert ihre Flüchtigkeit. 2. Wenn ein sauerstoffhaltiges Radical in einen Kohlenwasserstoffrest eintritt an einem Orte (? F.), wo vorher eine andere Substitution mit einem anderen sauerstoffhaltigen Radical stattgefunden hatte, so findet eine geringere Verminderung der Flüchtigkeit statt, als bei der directen Substitution in den Kohlenwasserstoff. 3. Die Anhäufung sauerstoffhaltiger Radicale in einer Kohlenstoffverbindung ruft in dieser eine derartige Flüchtigkeit hervor, dass dieselbe, wenn diese Radicale gleichzeitig die entsprechenden Wasserstoffe substituirt, in einem geringeren Grade vermindert wird, als wenn eine jede Substitution für sich nach einander ausgeführt wurde. 4. Die Intensität dieser Wirkung von neben einander gestellten, sauerstoffhaltigen Radicalen auf die Flüchtigkeit hängt von drei Umständen ab: a) von ihrer eigenthümlichen Natur, b) von ihrer Zahl und c) von dem Grade ihrer gegenseitigen Annäherung. Was 5. die eigenthümliche Natur der Radicale betrifft, so lässt sich constatiren, dass es wesentlich der Sauerstoff ist, welcher durch seine Nachbarschaft den größten Einfluss auf die Flüchtigkeit besitzt; die Hydroxylgruppe wirkt schwächer, ebenso wirken schwächer die Oxyalkyl-

¹⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 65. — ²⁾ JB. f. 1887, 229. — ³⁾ Belg. Acad. Bull. [3] 15, 117 bis 164, 273 bis 333; Compt. rend. 106, 1089, 1165. — ⁴⁾ JB. f. 1885, 153 f., 623; f. 1886, 537 f.

gruppen OCH_3 , OC_2H_5 u. s. w. 6. Die *Anzahl* der Radicale betreffend, so ist zu constatiren, daß der Einfluß eines jeden um so größer ist, je größer die Masse (Zahl), welche jeweilig einwirkt. Endlich formulirte Er 7. noch die Wirkung nach dem Grade der Annäherung dahin, daß dieselbe: a) am größten ist bei der größten Annäherung, d. h. bei der directen Fixirung der Gruppen auf das gleiche Kohlenstoffatom; b) immerhin bedeutend wenn die Radicale zwar auf verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt, jedoch auf solche, welche direct vereinigt sind; c) noch vorhanden, wenn diese verschiedenen Kohlenstoffatome nur mittelbar durch eine einzige Zwischengruppe sich vereinigt haben; d) völlig verschwindet, wenn zwei Kohlenstoffgruppen zwischen die zu influirenden Radicale treten; auch scheint e) der Einfluß des Hydroxyls OH , wenn es sich in der Verbindung eines anderen gegenüber befindet, weniger ausgebreitet zu sein, als der des Sauerstoffs, da eine einzige Kohlenstoffgruppe, wenn sie dazwischen tritt, genügt, um die Wirkung des ersteren aufzuheben. — Sodann, wenn *Chlor* und *Sauerstoff* neben einander auf demselben Kohlenstoffatom sich befinden, kann man noch folgende Regelmäßigkeiten ableiten: 1. Durch diese gleichzeitige Substitution der beiden Elemente am gleichen Kohlenstoffatom vermindert sich die *Flüchtigkeit* desselben um ein geringeres Quantum, als die Gesamtverminderung beträgt, welche beide Chlor und Sauerstoff, jedes für sich, bei im Uebrigen der gleichen Substitution hervorbringen können. 2. Die Substitution des einen dieser Elemente an die Stelle, wo vorher bereits eine Substitution durch das andere stattgefunden hatte, erhöht den Siedepunkt resp. vermindert die Flüchtigkeit um ein Geringeres, als wenn diese Substitution in dem unversehrten *Kohlenwasserstoff* erfolgt wäre. 3. Die Intensität der Wirkung oder des Einflusses auf die Flüchtigkeit, welche von der Nachbarschaft des Chlors und Sauerstoffs herrührt, hängt ab a) von dem Grade der Annäherung dieser Elemente im Molekül und b) von ihrer Masse resp. ihrer Anzahl (nach Atomen). In Bezug auf den Grad der Annäherung kann man 4. constatiren (analog dem oben Erwähnten), daß ihr die Flüchtigkeit betreffender Einfluß sich allgemein nur dann geltend

macht, wenn die Elemente unmittelbar benachbart sind. Er ist 5. am größten, wenn Chlor und Sauerstoff am gleichen Kohlenstoffatom sich befinden; er ist 6. noch, obschon sehr gering, vorhanden, wenn sie auf verschiedenen, aber unmittelbar verketteten Kohlenstoffatomen sich befinden; er hört 7. ganz oder beinahe auf, wenn zwischen der chlorirten und der sauerstoffhaltigen Gruppe sich noch ein Kohlenstoffatom befindet. Die Masse (Anzahl der Atome) betreffend, so läßt sich 8. constatiren, daß die Wirkung um so energischer ist, je mehr Atome Chlor und Sauerstoff, jeder Körper für sich, auf einmal einwirken. Sind 9. die günstigsten Bedingungen für die Wirkung dieser Elemente vorhanden (Maximum der Annäherung und große Masse der Atome), so kann ihr Einfluss auf die Flüchtigkeit derart sein, daß die gewöhnlichen Beziehungen der Flüchtigkeit, die sonst zwischen den Kohlenwasserstoffen und ihren Substitutionsproducten gelten, nicht mehr bestehen. 10. Ist zu merken, daß die Radicale OH , OCH , und OC_2H_5 sich gegenüber Chlor wie Sauerstoff verhalten (siehe oben), d. h. ihr Einfluss ist schwächer als wie der von Chlor; im Uebrigen wirkt das Hydroxyl im Vergleich zu OCH , und OC_2H_5 , am kräftigsten.

J. F. Schröder¹⁾ erörtert die *Beziehungen zwischen Schmelztemperatur und Löslichkeit* und speciell die bezüglichen Ausführungen Carnelley's²⁾. Seine eigenen Untersuchungen bestätigen das Raoult'sche Gesetz³⁾, wonach die Molekularlöslichkeit verschiedener Körper in gleichen Abständen von der Schmelztemperatur gleich ist.

J. A. Bachmann⁴⁾ findet, daß die *Temperaturerniedrigung*, welche die in einer Grove'schen Batterie gebrauchte Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure beim Mischen mit Schnee oder klein geschlagenem Eis hervorruft, etwa 30 bis 32° beträgt, wenn auf 100 cem Säure etwa 280 bis 340 g Eis verwendet werden.

L. Caillietet und E. Colardeau⁵⁾ haben untersucht, welche

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 1196. — ²⁾ JB. f. 1864, 99 f. — ³⁾ JB. f. 1882, 71; 1883, 33 f.; f. 1895, 41. — ⁴⁾ Am. Chem. J. 10, 45. — ⁵⁾ Compt. rend. 106, 1632.

Temperaturerniedrigungen sich mit fester Kohlensäure erzielen lassen. Als Thermometer diene hierbei ein Thermoëlement. Die feste Kohlensäure zeigte bei gewöhnlichem Luftdruck unabhängig von der Consistenz eine Temperatur von circa -60° , im Vacuum sank letztere dagegen bis auf -76° . Ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether kühlte sich an der Luft auf -77° und im Vacuum bis auf -103° ab. Die Erklärung hierfür wird in dem Umstande gefunden, daß die feste Kohlensäure in Aether löslich ist. Allgemein scheint sich bei einer Mischung die Abkühlung desto geringer zu gestalten, je weniger die Kohlensäure in der betreffenden Flüssigkeit löslich ist; das Maximum der Abkühlung aber wird erreicht, wenn die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt ist. Bei gewöhnlichem Druck bewirkt Alkohol eine Abkühlung auf -72° , Chlormethyl auf -82° , schweflige Säure auf -82° ; im Vacuum aber sinkt die Temperatur unter 100° beim Chlormethyl auf -106° , und die Mischungen mit Chlormethyl und schwefliger Säure werden dann fest. Eine Mischung mit Chloroform erstarrt sogar schon bei gewöhnlichem Druck.

E. Louïse und L. Roux¹⁾ haben die Gefrierpunkte einiger Lösungen von organischen Verbindungen des Aluminiums bestimmt. Als Lösungsmittel diene Aethylenbromid. Es ergeben sich hierbei, wenn die Molekularformeln Al_2X_6 angenommen werden, die nachstehenden molekularen Gefrierpunktserniedrigungen: Aluminiumäthyl 115,6, Aluminiumpropyl 92,8, Aluminiumisoamyl 84,5. Für einige wohl krystallisirte, rein organische Verbindungen von hohem Molekulargewicht wurden Werthe von 117,9 bis 119,0 und für einige organische Quecksilberverbindungen solche von 120,0 bis 124,8 ermittelt. Hiernach kommt dem Aluminiumäthyl die Formel $Al_2(C_2H_5)_6$ zu, und auch für die übrigen Verbindungen dürften die analogen Formeln trotz der obigen großen Abweichungen zutreffend sein.

F. M. Raoult²⁾ giebt einige nähere Erläuterungen und Berichtigungen zu Seinen³⁾ früheren Arbeiten über die Gefrierpunkte

¹⁾ Compt. rend. 107, 600. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 488. — ³⁾ J. f. 1882, 71 f.; f. 1883, 83 f.; f. 1885, 41.

verdünnter, wässeriger Lösungen, welche die von S. Arrhenius¹⁾ aufgefundenen Beziehungen zwischen *Gefrierpunkterniedrigung* und *elektrischem Leitungsvermögen* in erhöhtem Maße bestätigen.

Sv. Arrhenius²⁾ hat den *Gefrierpunkt* derjenigen wässerigen Lösungen von Neuem untersucht, welche die von ihm³⁾ aufgefundenen Beziehungen zwischen *elektrischem Leitungsvermögen* und *Gefrierpunkterniedrigung* bisher vermissen ließen, und findet anmehr in dieser Hinsicht eine bessere Uebereinstimmung.

E. Mathias⁴⁾ empfiehlt ein Verfahren, nach welchem bei *calorimetrischen Messungen* das Calorimeter stets auf den Anfangszustand zurückzuführen ist, und bestimmt hiernach die *Verdampfungswärme der flüssigen schwefligen Säure*.

A. d'Arsonval⁵⁾ erhebt bezüglich des obigen Verfahrens *Prioritätsansprüche*.

J. Chappuis⁶⁾ berechnet die *latente Dampfwärme der schwefligen Säure* nach der bekannten Formel

$$L = \frac{T}{E} \left(\frac{1}{d_e} - \frac{1}{d_o} \right) \frac{dp}{dt}$$

unter Benutzung der Bestimmungen von Regnault über die Spannkraft bei verschiedenen Temperaturen und derjenigen von Dailletet und Mathias⁷⁾ über die Dichte im flüssigen und gasförmigen Zustande zu 91,2 cal. Dieser Werth stimmt mit dem früher von ihm experimentell ermittelten, 91,7 cal., gut überein. — Eine gleiche Uebereinstimmung der Werthe findet er ferner für die *Kohlensäure*. Er berechnet bei 0° 56,25 cal., während die vorliegenden Beobachtungen 55,95 bezw. 57,48 cal. ergeben.

J. Joly⁸⁾ verwendet ein von ihm construirtes *Dampfcalorimeter*, um die *specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen* zu bestimmen. Er findet dieselbe als unabhängig vom Druck und erhält für Luft im Mittel den Werth 0,17694, welcher

¹⁾ JB. f. 1887, 265. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 491. — ³⁾ JB. f. 1887, 265. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 1146. — ⁵⁾ Dasselbst, S. 1225. — ⁶⁾ Dasselbst, S. 1007. — ⁷⁾ JB. f. 1886, 65. — ⁸⁾ Lond. R. Soc. Proc. 45, 37; Chem. News 58, 271.

größer ist als der berechnete (0,1684). Eine Erklärung für diese Nichtübereinstimmung fehlt.

E. Mathias¹⁾ entwickelt *Interpolationsformeln* für die *specifische Wärme* verdünnter, wässriger *Lösungen*.

N. Hesehus²⁾ bestimmt die *specifische Wärme* der Körper nach der Mischungsmethode bei constanter Temperatur, indem Er die durch den zu untersuchenden Körper hervorgerufene Wärmezufuhr durch Zusetzen von kaltem Wasser von bestimmter Temperatur ausgleicht und sodann die zugesetzte Menge ermittelt. Das Verfahren hat den Vorzug, daß man den sogenannten *Wasserwerth* des *Calorimeters* nicht zu kennen braucht und gewisse andere *Correctionen* gleichfalls überflüssig werden. Es empfiehlt sich besonders, wenn es sich um die Untersuchung schlechter Wärmeleiter handelt.

H. Kopp³⁾ hatte in einer früheren Arbeit⁴⁾ die Vermuthung ausgesprochen, daß in analoger Weise wie einige Elemente, welche bei niedrigen Temperaturen dem Dulong-Petit'schen Gesetz der *Atomwärme* nicht folgen, dies aber doch bei angemessen erhöhten Temperaturen thun, sich auch einige Verbindungen gegenüber dem Neumann'schen sowie dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem verhalten, indem sie den betreffenden Gesetzen nicht bei gewöhnlichen, wohl aber bei höheren Temperaturen entsprechen. Er findet diese Vermuthung nun bei der *Kieselsäure* bestätigt. Nach den Messungen von Pionchon⁵⁾ wächst die specifische Wärme des Quarzes von 0,1637 bei 0° bis zu 0,2786 bei 350° und ist von etwa 400 bis 1200° constant = 0,305. Mit dem letzteren Werthe berechnet sich nun die Formel-(Molekular-)Gewichtswärme nach dem Neumann'schen Theorem für $\text{SiO}_2 = 60 \cdot 0,305 = 18,3$, stimmt also mit den entsprechenden Werthen der analog zusammengesetzten Verbindungen XCl_2 , XBr_2 , XS_2 (etwa 18,5 bis 19,5) genügend überein. — Ebenso ordnet sich auch die *Kieselsäure* dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem unter; es berechnet sich der Werth $(18,3)/3 = 6,1$, während bekanntlich

¹⁾ Compt. rend. 107, 1524. — ²⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 522. — ³⁾ Ber. 1888, 1889. — ⁴⁾ JB. f. 1879, 15 f. — ⁵⁾ Dieser JB., S. 313.

rdert wird (*Atomgewichtswärme* der dem Dulong-Petit-
esetze folgenden Elemente).

onchon¹⁾ hat die *specifische Wärme* des *Quarzes* von
) experimentell ermittelt. Dieselbe wächst von 0,1737
bis zu 0,2786 bei 350° und ist in dem Intervall von
0 bis 1200° constant = 0,305.

Naccari²⁾ hat die *specifische Wärme einiger Metalle* von
ermittelt und speciell auch die Abhängigkeit derselben
Temperatur bestimmt. Es wurden von Ihm in dieser
ng untersucht: *Zink, Cadmium, Eisen, Kupfer, Nickel,*
blei und *Aluminium*. Das nähere Verfahren und der
Apparat finden sich ausführlich beschrieben. Die Beob-
en wurden bei den Temperaturen 100, 170, 250 und
geführt und vielfach wiederholt. Die Resultate finden
diesförmig tabellarisch zusammengestellt und durch die
he Formel $\gamma = a(1 + bt)$ wiedergegeben, deren Coëfficien-
stehend folgen:

	<i>a</i>	<i>b</i>
Kupfer	0,09205	0,00002308
Antimon	0,04864	0,00003437
Silber	0,05449	0,00003929
Cadmium	0,05461	0,00004334
Aluminium	0,2116	0,00004493
Blei	0,02973	0,00004569
Zink	0,09070	0,00004895
Nickel	0,10427	0,00009070
Eisen	0,10442	0,00010291

genthümlichen Verlauf der specifischen Wärme beim
welchen Pionchon⁴⁾ beobachtete, hat Naccari nicht
nden können.

Naccari⁵⁾ ermittelte die Aenderung der *specifischen*
des *Quecksilbers* mit der Temperatur. Die Bestimmungen
n nach der Mischungsmethode mit Hülfe des von Ihm

mp. rend. 106, 1344. — ²⁾ Compt. rend. 1886, in den JB. nicht
ngen. — ³⁾ Gazz. chim. ital. 18, 13; Ann. Phys. Beibl. 12, 326. —
1886, 190 f. — ⁵⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 847.

angegebenen *Petroleumcalorimeters*. Aus den erhaltenen Messungsergebnissen wurden die nachfolgenden wahren specifischen Wärmen für die Temperaturen von 0 bis 250° berechnet:

Specifische Wärme bei	0°	50°	100°	150°	200°	250°
	0,03337	0,03310	0,03284	0,03259	0,03235	0,03212

W. Sutherland¹⁾ hat eine Neuberechnung der Beobachtungen von Hirn²⁾ über die *specifischen Wärmen* von Wasser, Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid angestellt und gelangt zu den folgenden Werthen:

Specifische Wärme bei	80°	100°	120°	140°
Wasser	1,009	1,013	1,018	1,023
Aethyläther	0,690	0,736	0,853	—
Alkohol	0,712	0,797	0,909	0,967
Schwefelkohlenstoff	0,260	0,268	0,276	0,284
Kohlenstofftetrachlorid . .	0,219	0,228	0,233	0,243

Derselbe versucht ferner, diese Werthe mit den Beobachtungen Regnault's zu combiniren, sowie die scheinbaren Rechenfehler aufzuklären, auf welche Velten³⁾ in diesen Versuchen über die specifische Wärme des Wassers aufmerksam gemacht hat.

H. Hefs⁴⁾ hat die *specifischen Wärmen* einiger fester, organischer Körper ermittelt. Die Versuche wurden mit dem Eiscalorimeter ausgeführt; sie ergaben, daß die specifische Wärme ohne Ausnahme mit der Temperatur merklich veränderlich sei. Nachstehend finden sich die ermittelten Werthe wiedergegeben:

Oxalsäure	0,2941 + 0,00167
Malonsäure	0,2473 + 0,00144
Bernsteinsäure	0,2518 + 0,00152
Isobernsteinsäure	0,3067 + 0,00122
Glutarsäure	0,2620 + 0,00180
Brenzweinsäure	0,2677 + 0,00168
Dimethylmalonsäure	0,2666 + 0,00172
Zucker	0,2387 + 0,00173
Benzoesäure	0,1946 + 0,00250
o-Phthalsäure	0,2016 + 0,00145
Glutarsäure (flüssig)	0,6580 + 0,00142
Benzoesäure (flüssig)	0,3474 + 0,00262

¹⁾ Phil. Mag. [5] 26, 298. — ²⁾ JB. f. 1867, 51 f. — ³⁾ JB. f. 1884, 171 B.
— ⁴⁾ Ann. Phys. [2] 35, 410.

P. de Heen¹⁾ hat für einige *organische Flüssigkeiten* die *Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur* ermittelt und zu diesem Zwecke die Methode des Erkalten benutzt. Für die Berechnung der absoluten Werthe werden die Münchhausen'schen Werthe der specifischen Wärme des Wassers von 10 bis 85° zu Grunde gelegt. Die erhaltenen Werthe der specifischen Wärme c bei der Temperatur t sind folgende:

	c_t
Aethylacetat	0,4742 + 0,00256 t
Aethylvaleriat	0,4110 + 0,002764 t
Amylvaleriat	0,3940 + 0,003252 t
Aethylalkohol	0,4617 + 0,004313 t
Isobutylalkohol	0,5022 + 0,004521 t
Benzol	0,3402 + 0,002553 t
Toluol	0,3638 + 0,002485 t
Xylol	0,3280 + 0,003064 t
Cymol	0,3522 + 0,003173 t
Methylbenzol	0,3220 + 0,002576 t
Aethylbenzol	0,3333 + 0,002625 t
Amylbenzol	0,3633 + 0,002473 t

Mit höherem Molekulargewicht nimmt demnach die specifische Wärme schneller mit der Temperatur zu. de Heen folgert hieraus, daß in Seiner bekannten Gleichung $T = cP - 2,4n = \text{const.}$ für c eine mittlere specifische Wärme zu setzen ist.

Derselbe²⁾ hat ferner nach der gleichen Methode auch die *specifischen Wärmen einiger Flüssigkeiten* in der Nähe ihrer *kritischen Temperaturen* untersucht und an diesem Punkte eine plötzliche Verminderung derselben beobachtet:

	T.	Sp. W.		T.	Sp. W.		T.	Sp. W.
Aether	185°	0,547	Amylen	175°	0,773	Aethylen- bromür	220°	0,233
	180°	1,041		170°	1,500		215°	0,852

Beim *Acetaldehyd*, welcher sich aber zersetzte, wurde eine ähnliche Erscheinung nicht beobachtet. — Zur Erklärung der gefundenen plötzlichen Aenderungen in der specifischen Wärme wird angenommen, daß bei der *kritischen Temperatur* die gasbildenden Moleküle ihre geschlossenen Curven verlassen und nunmehr die geradlinigen Clausius'schen Bahnen beschreiben.

1) Belg. Acad. Bull. [3] 15, 168. — 2) Dasselbst, S. 522.

S. E. W. Oeberg ¹⁾ hat die *specifische Wärme* von ungefähr 60 Mineralien bestimmt, und zwar mit Hülfe des Mischungs-Calorimeters von Regnault. Soweit die untersuchten Mineralien auch ihrer Zusammensetzung nach bekannt waren, finden sich auch die specifischen Wärmen derselben nach dem Gesetze von Woestyn berechnet und zwischen den Beobachtungsdaten und den berechneten Werthen herrscht eine gute Uebereinstimmung. Der Zweck dieser Arbeit war ein praktischer, metallurgischer.

A. Kurz ²⁾ giebt zunächst die Formel, welche das *Verhältniß der äusseren und inneren Wärmeleitungsfähigkeit* aus der Temperaturvertheilung in einem an einem Ende erhitzten Stabe zu berechnen gestattet, und rechnet hiernach sodann die in die Lehrbücher übergegangenen Relativzahlen von Wiedemann und Franz auf das Verhältniß der äusseren und inneren Wärmeleitungsfähigkeit um. Schliesslich wird die Anordnung eines diesbezüglichen Schulversuchs beschrieben.

A. Schleiermacher ³⁾ findet, daß die Differenzen, welche einstweilen hinsichtlich der *Wärmeleitung der Gase* zwischen den von verschiedenen Beobachtern gelieferten Werthen bestehen, durch die Mängel der benutzten Methode zu erklären sind. Er hat deshalb neue Versuche angestellt und gelangt nun auf Grund derselben zur Ansicht, daß die Theorie der Gase doch zur Erklärung der vorliegenden Thatsachen nicht ausreicht und somit der Erweiterung bedarf. — Da die Arbeit von rein physikalischem Interesse, so muß bezüglich der Details auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

A. C. Mitchell ⁴⁾ berichtet über vorläufige Versuche zur Bestimmung der *Wärmeleitungsfähigkeit des Eises*. Er findet dieselbe = 0,005 (in absolutem Masse C. G. S.). Das beobachtete Verfahren war folgendes: Ein verzinnertes, oben offenes Gefäß, in dessen Wände zwei Thermoëlemente eingesetzt waren, wurde mit Wasser gefüllt und zum Gefrieren gebracht, und sodann die Oberfläche des Eises abwechselnd von fünf zu fünf Minuten mit einer Kältemischung bedeckt, bezw. der freien Luft

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 521. — ²⁾ Dasselbst, S. 329. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 34, 623. — ⁴⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 45.

zt. Die in Folge dessen nach einiger Zeit an den Säulen beobachteten regelmäßigen Schwankungen führten zu der Ableitung des obigen Werthes.

Bellati und S. Lussana¹⁾ haben die *Wirkung des Selen auf das Wärmeleitungsvermögen des krystallisirten Selen* untersucht. Sie bedienten sich dazu der bekannten Senarmont'schen Methode, verwandten aber an Stelle des Wachses ein Oxyd des Quecksilbers und Kupfers, welches bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft rothe Färbung zeigt, beim Erwärmen oberhalb 70° jedoch dunkle Chocoladenfarbe annimmt. Als Resultat finden Sie, daß das Wärmeleitungsvermögen des Selen durch die Beleuchtung gesteigert wird.

Kohlrausch²⁾ bestimmte das *Wärmeleitungsvermögen* des Stahls und fand die interessante Thatsache, daß weicher Stahl besser leitet als harter und daß ferner auch das Wärmeleitungsvermögen für *Elektricität* der beiden Stahlsorten in demselben Verhältniß steht.

C. Mitchell³⁾ hat das *Wärmeleitungsvermögen* der Metalle Kupfer, Eisen und Neusilber bestimmt. Die Arbeit ist eine Wiederholung einer von Tait⁴⁾ im Jahre 1878 ausgeführten Untersuchung. Die Apparate und die Methoden sowohl der Messung als der Berechnung waren in beiden Fällen dieselben. Die erhaltenen Werthe finden sich nachstehend wiedergegeben:

	Wärmeleitungsvermögen bei			
	0°	100°	200°	300°
gew. Versuch . . .	0,0131	0,0123	0,0115	0,0107
der Stab gekühlt .	0,0119	0,01274	0,01358	0,01442
von Crown	0,0776	0,0792	0,0808	0,0824
von C)	0,0520	0,0554	0,0588	0,0622
von Silber	0,0068	0,0082	0,0096	0,0110

Berget⁵⁾ hat Seine Versuche⁶⁾ über die *Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers mit der Temperatur* auf Temperaturen über 100° ausgedehnt und gleichzeitig auch einige

Ann. chim. ital. 17, 391; Zeitschr. Kryst. 14, 505 (Ausz.). — ²⁾ Ann. Phys. 33, 678. — ³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 522. — ⁴⁾ In den JB. nicht angegeben. — ⁵⁾ Compt. rend. 106, 1146; 107, 171 und 1524. — ⁶⁾ JB. 1899.

andere Metalle, wie Kupfer, Messing, Eisen, in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Der Leitungscoefficient k wird als eine lineare Function der Temperatur angenommen, $k = k_0 (1 + \alpha t)$ und hierauf zunächst für die Temperaturgrenzen 0 bis 133° $\alpha = -0,001267$ berechnet. Für das Temperaturintervall 0 bis 300° berechnet sich dagegen α unter der gleichen Annahme $= -0,00045$. — Als *mittlere Wärmeleitungscoefficienten* für *Kupfer*, *Messing* und *Eisen* werden die nachstehenden Werthe ermittelt:

Roths Kupfer = 1,0405; Messing = 0,2625; Eisen = 0,1586.

W. E. Ayrton und J. Perry¹⁾ beschreiben in einer kurzen Notiz einen *Apparat* zur Bestimmung der *Wärmeausdehnung fester Körper*. Der zu untersuchende Draht bzw. Stab wird in eine Metallröhre gebracht und mit dem einen Ende derselben fest verbunden. Das andere Ende steht mit einer vergrößernden Ayrton und Perry'schen Triebfedervorrichtung in Verbindung, welche die Längenänderungen direct anzeigt. Um die zu untersuchenden Drähte auf die gewünschte Temperatur zu bringen, wird durch die Metallröhre ein Strom von Wasser oder Dampf geleitet.

H. le Chatelier²⁾ bestimmt die *Ausdehnungscoefficienten* 0,1 m langer Stäbe in der Weise, daß Er sie bei verschiedenen Temperaturen photographirt und den Abstand der Faden auf der Platte auf 0,01 mm genau mißt. Die Stäbe werden eventuell in einem Ofen erhitzt und die Temperatur mit einem Platin-Platin-Rhodiumelement gemessen. Für *Porzellan* wurde zwischen 0 und 1000° der constante Werth 0,0000036 erhalten, für *Eisen*, *Stahl*, *Gusseisen* und *Nickel* bei gewöhnlicher Temperatur 0,0000125. Dieser Werth steigt aber bis 1000° auf das Doppelte.

Th. Andrews³⁾ hat die *Wärmeausdehnung* einiger *Eisen-* und *Stahlsorten* bei niedrigen Temperaturen bestimmt und findet für 1° im Mittel die nachfolgenden Ausdehnungscoefficienten:

¹⁾ Chem. News 57, 210. — ²⁾ Compt. rend. 107, 862. — ³⁾ Lond. Soc. Proc. 43, 299.

Zwischen	—	45	und	100°	0,0000088
"	—	18	"	100°	0,000011
"		100	"	300°	0,000014

Der Ausdehnungscoefficient nimmt demnach mit der Temperatur ab. Für weichere Stahlsorten wurden ferner gröfsere Werthe erhalten als für harte. Die Beobachtungen wurden in der Weise ausgeführt, dafs Er 13 Zoll lange Stäbe in Kältemischungen von -45° , bezw. siedendes Wasser von 100° oder ein Oelbad von 300° brachte und nach dem Herausnehmen möglichst schnell deren Länge bestimmte.

G. Vicentini und D. Omodei¹⁾ haben Ihre Untersuchung über die *Wärmeausdehnung der Blei-Zinnlegirungen* in flüssigem Zustande²⁾ fortgesetzt. Beim Mischen der Metalle im flüssigen Zustande tritt für die Legirungen von der Zusammensetzung PbSn_2 und PbSn_3 eine Volumcontraction ein, für alle übrigen dagegen eine Dilatation. Ferner sind die Volumänderungen beim Schmelzen für alle Legirungen kleiner als für die reinen Metalle. Diese Ergebnisse dürften mit den diesbezüglichen Ansichten Wiedemann's³⁾ im Einklange stehen.

L. Godard⁴⁾ hat Seine Arbeit über die *Diffusion der strahlenden Wärme durch Farbstoffe*⁵⁾ fortgesetzt. Auf Grund Seiner spectroscopischen Untersuchungen unterscheidet Er für jeden Farbstoff einen charakteristischen Farbenton, welcher einerseits durch die Wellenlänge, andererseits durch die Intensität bestimmt wird. Ferner findet Er, dafs, wenn man das Diffusionsvermögen des *Bleiweisses* in Bezug auf die strahlende Wärme und zwar für verschiedene Wärmequellen bestimmt, das Diffusionsvermögen der anderen Farbstoffe sich berechnen läfst, indem man es mit einem constanten Factor multiplicirt, der ein- für allemal zu bestimmen und für jede Substanz charakteristisch ist. — Beim Vergleich dieser so erhaltenen „*Proportionalitätscoefficienten*“ mit den analogen Gröfsen, welche für die gleichen Farbstoffe die

¹⁾ Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 321; vgl. auch Ann. Phys. Beibl. 12, 177 — ²⁾ JB. f. 1887, 225. — ³⁾ Vgl. die JB. f. 1883, 50 ausgezogene Abhandlung. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 545. — ⁵⁾ JB. f. 1887, 211.

Beziehungen hinsichtlich des charakteristischen Farbentons wie gegeben, stellte sich schliesslich eine vollständige Uebereinstimmung der beiden Werthe heraus. Eine grosse Anzahl derselben findet sich in der citirten Abhandlung angegeben.

K. Ångström¹⁾ beschreibt eine neue Methode, absolute Messungen der *strahlenden Wärme* auszuführen, sowie ein Instrument, das gestattet, die Sonnenstrahlung zu registriren. Einem guten *Actinometer* fordert Er, daß die Wärmestrahlen direct auf die absorbirende Substanz fallen und von dieser gleichmässig ohne Unterschied aufgenommen werden. Ferner verlangt, daß die absorbirte Wärme schnell dem Calorimeter zugeführt wird und der Wasserwerth des letzteren leicht und sicher ermittelt ist. Als Calorimeter benutzt er zwei kreisförmige Kupferplatten von 5 mm Dicke, deren Vorderseiten bestrahlt werden und deren Rückseiten durch einen Neusilberdraht leitend verbunden sind, sowie ferner gleichzeitig noch durch Kupferdrähte mit einem Galvanometer in Verbindung stehen. Die Kupferplatten werden abwechselnd den Sonnenstrahlen ausgesetzt und in den Schatten gebracht, und wird aus den hierdurch bewirkten Ablenkungen der Galvanometernadel die Intensität der Wärmestrahlung hergeleitet.

C. C. Hutchins²⁾ hat gleichfalls ein *Instrument zur Messung der strahlenden Wärme* construirt, welches im Wesentlichen ein Thermoëlement darstellt. Durch einen cylindrischen Holzstopfen von 6 cm Durchmesser sind zwei Kupferdrähte geführt, welche auf der einen Seite mit einem Galvanometer, auf der anderen dagegen durch einen dünnen Metallstreifen, bestehend zur Hälfte aus Kupfer, zur Hälfte aus Eisen, verbunden sind. Auf beiden Enden des Stopfens sind Hülsen aus Hartgummi geschoben, welche nur Oeffnungen für die Galvanometerdrähte besitzen, bezw. einen kleinen centralen Ausschnitt versehen sind, so daß Strahlung auf den Eisen-Kupferstreifen fallen können. Ein unterhalb letzteren angebrachter Hohlspiegel concentrirt die etwa vor-

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 338. — ²⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 471; D. polyt. J. 269, 43 (Ausz.).

angenen Strahlen auf denselben. Die Intensität der Strahlung d durch den Ausschlag der Galvanometernadel angedeutet, Instrument soll sehr empfindlich sein.

H. Knoblauch¹⁾ hat die *elliptische Polarisatio*n der Wärmeahlen bei der Reflexion von Metallen untersucht. Die Arbeit von rein physikalischem Interesse.

P. Duhem²⁾ stellte Betrachtungen an über die *Natur der isungs- und Verdünnungswärme*. Er zeigt, wie man unter gewissen dingungen die Lösungswärme eines bestimmten Quantumslz in einer bestimmten Menge Wasser berechnen kann, wenn an die folgenden Werthe kennt: 1) Die Beziehungen zwischen r Temperatur, der Concentration und dem Dampfdruck der isungen. 2) Die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und alumen des Wasserdampfes. 3) Die Gleichung für die Löslichkeit s Salzes. Ferner leitet Er Gleichungen ab für den Dampf-uck, die Verdünnungswärme und die specifische Wärme der isung, und zwar nicht allein für den Fall, dafs Salz wasserfrei Lösung geht, sondern auch unter der Voraussetzung, dafs sichasselbe hierbei ganz oder theilweise hydratisirt.

S. U. Pickering³⁾ bestimmte die *Lösungswärmen* von Brom, d und Schwefel in einer Reihe verschiedener Lösungsmittel. benso ermittelte Er die *Lösungswärmen* einer Reihe Salze sowohl i Wasser als in Alkohol. Nachstehend finden sich die erhaltenen ierthe wiedergegeben:

Lösungsmittel	Lösungswärme für 1 g-Atom		
	Jod	Brom	Schwefel
Benzol	— 3,057 Cal.	— Cal.	— 0,690 Cal.
Chloroform	— 3,007 "	— 0,323 "	— 0,697 "
Chlorkohlenstoff	— 2,891 "	— 0,265 "	— 0,624 "
Schwefelkohlenstoff	— 2,504 "	— 0,007 "	— 0,469 "
Alkohol	— 0,857 "	—	—
Aether	— 0,768 "	—	— 1,499 "
Wasser	—	— 0,754 "	—
Chlorammoniumlösung	— 1,538 "	—	—
Jodkaliumlösung	— 0,546 "	—	—
Bromkaliumlösung	—	— 1,090 "	—

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 667. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 568. —
³⁾ Chem. Soc. J. 53, 865.

Gelöste Substanz	Lösungsmittel für 1 g-Atom	
	in Wasser	in Alkohol
Bromcalcium, CaBr_2	+ 23,293 Cal.	+ 21,471 Cal.
Chlorcalcium, CaCl_2	+ 18,723 "	+ 17,555 "
Jodcalcium, CaJ_2	+ 15,973 "	+ 19,833 "
Chlorzink, ZnCl_2	+ 15,220 "	+ 9,767 "
Chlorlithium, LiCl	+ 8,156 "	+ 11,743 "
Essigs. Natrium, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	+ 3,948 "	+ 1,274 "
Salpeters. Calcium, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	+ 3,943 "	+ 8,710 "
Jodnatrium, NaJ	+ 1,404 "	+ 4,587 "
Salpeters. Lithium, LiNO_3	+ 0,331 "	+ 4,655 "
Quecksilberchlorid, HgCl_2	— 2,116 "	0,0 "
Chlorcalcium, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	— 4,251 "	— 2,563 "
Salpeters. Magnesium, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	— 4,547 "	+ 0,936 "
Salpeters. Calcium, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	— 8,354 "	— 1,835 "

T. W. Richards ¹⁾, J. W. Fay ²⁾ und S. U. Pickering ³⁾ haben Beiträge zur Kenntniss der *Bildungswärmen der Chloride und Sulfate* geliefert. Fay hat den Wärmewerth der Umsetzung einiger Sulfate mit Baryumchlorid gemessen und für die verschiedenen Salze eine verschiedene Wärmetönung gefunden. Die Resultate stimmen aber im Allgemeinen mit denjenigen von J. Thomsen ⁴⁾ überein. Richards hat dagegen beim Fällung einiger Metallchloride mit Silbernitrat eine constante Wärmeentwicklung von durchschnittlich 16,65 Cal. gefunden und daraus den Schluss gezogen, dass die Differenz zwischen der Bildungswärme äquivalenter Mengen von Chloriden und Nitraten in wässriger Lösung für jedes Metall oder basisches Radical dieselbe ist. Pickering klärt diesen Widerspruch auf und zeigt überdies, dass sich die angegebenen Resultate im Voraus erwarten liessen.

A. Bodisko ⁵⁾ ermittelte die *Lösungswärme des wasserfreien Lithiumjodids* zu 14,886 Cal. Nach J. Thomsen ⁶⁾ beträgt die Wärmetönung $\text{Li} + \text{J} + \text{aq.} = 76,100 \text{ Cal.}$, es berechnet sich somit die *Bildungswärme* des wasserfreien Lithiumjodids aus den Elementen zu 61,214 Cal. Dieser Werth ist um 8,786 Cal. geringer als die Bildungswärme des Lithiumoxyds und die Verhältnisse liegen hier somit umgekehrt, wie bei den übrigen Alkalien, bei

¹⁾ Chem. News 57, 16. — ²⁾ Dasselbst, S. 36. — ³⁾ Dasselbst, S. 75.

⁴⁾ Thermochemie III, S. 505. — ⁵⁾ Ber. (Ausg.) 1888, 586. — ⁶⁾ Thermochemie III, S. 227.

denen regelmässig die Bildungswärme des Jodids grösser ist als diejenige des Oxyds.

Békétoff¹⁾ hat die *Verbindungswärmen* bestimmt, welche dem Kalium- und dem Lithiumoxyd zukommen und findet den von ihm aufgestellten Satz bestätigt, dass bei Verbindungen von elektropositiven und elektronegativen Elementen die Verbindungswärme desto grösser ist, je mehr sich das Verhältniss der Atomgewichte jener Elemente der Einheit nähert. Er giebt die folgenden Zahlen:

	Verhältniss d. Atomgew.	Verbindungs- wärme
Lithiumoxyd	14:16	140 Cal.
Natriumoxyd	46:16	100 „
Kaliumoxyd	78:16	97 „

N. Beketow²⁾ hat die *Bildungswärme der Oxyde und Hydroxyde des Rubidiums* ermittelt. Bei der Einwirkung des metallischen Rubidiums auf Wasser werden 96,4 Cal. entwickelt. Addirt man hierzu die Bildungswärme des Wassers = 68,4 Cal., so giebt sich diejenige des Rubidiumhydroxydes aus den Elementen = 164,8 Cal. Die *Hydratationswärme des Rubidiumoxydes* wurde zu 1,9 Cal. ermittelt, und demnach berechnet sich die frei werdende Wärme bei der Verbindung des Rubidiums mit Sauerstoff = 94,9 Cal. Diese Zahl ist niedriger, als der entsprechende Werth beim Kalium, und es bestätigt somit das Gesetz, dass die Hydratationswärme bei den Alkalimetallen mit der Zunahme des Atomgewichts beständig abnimmt.

J. Thomsen³⁾ und ebenso W. Nernst⁴⁾ geben neue Untersuchungen über die *Bildungswärme der Quecksilberverbindungen*. Thomsen hatte früher⁵⁾ Zahlen erhalten, welche von Seiten Ostwald's⁶⁾ als unrichtig vermuthet wurden, weil sie die Analogie zwischen Quecksilber, Kupfer und Silber vermissen liessen, und auch dem Verhalten der Quecksilberverbindungen in den galvanischen Elementen nicht entsprachen. Thomsen giebt

¹⁾ Petersb. Acad. Bull. 32, 186. — ²⁾ Ber. (Ausz.), 1888, 424. — ³⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 21. — ⁴⁾ Daselbst, S. 23. — ⁵⁾ JB. f. 1875, 80. — ⁶⁾ Persönliche Mittheilung.

nunmehr auf Grund einiger vorläufiger Versuche an, daß seine früheren Bestimmungen um etwa 8,67 Cal. für jedes Atom Quecksilber, welches in die Verbindung eingeht, zu groß ausgefallen sind. W. Nernst hat die betreffenden Versuche wiederholt und für *Quecksilberbromid* den Werth 40,5 Cal. ermittelt, während Thomsen früher 50,6 gefunden hatte. Der Widerspruch, welcher zwischen der Bildungswärme des Quecksilberbromids und anderweitigen Beobachtungsdaten bestand, ist somit gehoben. — Die Bildungswärme des *Cadmiumbromids* in wässriger Lösung wurde von Nernst in Uebereinstimmung mit den Thomsen'schen ¹⁾ Angaben gefunden.

de Forcrand ²⁾ hat die *Bildungswärme des zweibasischen Natriumglycerinats*, $C_3H_5Na_2O_3$, bestimmt, und findet, daß das zweite Natriumatom weit weniger stark gebunden ist als das erste. Es bleibt jedoch zu bemerken, daß die Verbindung sehr unbeständig ist und nicht rein dargestellt werden konnte.

Derselbe ³⁾ bestimmte ferner noch die *thermischen Constanten des Natriumglycolalkoholats*. Die Lösungswärme der in trockener Luft beständigen, krystallisirten Mononatriumverbindung beträgt +6,01 Cal.

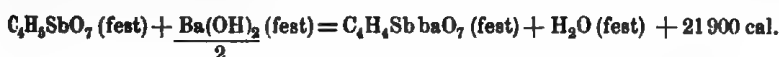
A. Combes ⁴⁾ giebt neue Versuche über die *Bildungswärmen der Acetylacetonate*. Das *Acetylaceton*, $CH_3.CO-CH_2-CO-CH_3$, vermag bekanntlich ein Atom der centralen Gruppe CH_2 gegen Metall auszutauschen. Die Bildungswärme der betreffenden *Kaliumverbindung* wird zu 10,95 Cal. ermittelt, ferner dessen Lösungswärme gleich -0,05 Cal. Die Lösungswärme des Acetylacetons beträgt -0,55 Cal. Die *Kupferverbindung* des Acetylacetons ist unlöslich, die auftretende Wärmetönung beträgt +20,8 Cal. Ist ein Wasserstoffatom der centralen CH_2 -Gruppe durch ein Alkoholradical ersetzt, so kann das zweite Wasserstoffatom gleichfalls noch durch Metall ersetzt werden. Die Bildungswärme der betreffenden *Methylkaliumverbindung* beträgt +10,37 Cal., diejenige der *Aethylkaliumverbindung* +9,77 Cal. Beide Körper

¹⁾ Thermochemie III, S. 285. — ²⁾ Compt. rend. 106, 746. — ³⁾ Dasselbe 107, 343. — ⁴⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 910.

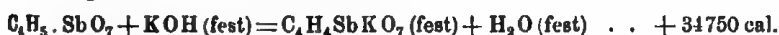
sind aber verhältnißmäßig unbeständig und zersetzen sich langsam mit Wasser. — Die Verbindungswärme der Kaliumverbindung des *Acetessigäthers* wurde zu + 7,45 Cal. gefunden.

G. Massol¹⁾ bestimmte die *Bildungswärmen* der *Malonate des Kaliums und Natriums* und fand dieselben geringer als die der entsprechenden Oxalate, entsprechend dem Gesetz, daß die Acidität der homologen Säuren mit dem steigenden Molekulargewicht abnimmt.

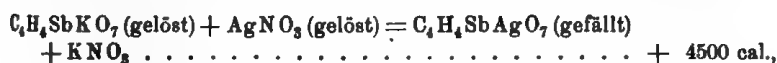
Die Arbeiten von Guntz²⁾ über die *Antimontartrate* und *Brechweinstein*, welche wesentlich die thermischen Constanten (*Bildungs- und Neutralisationswärmen*) dieser Salze enthalten, sind sehr ausführlich in der unten³⁾ bezeichneten Quelle erschienen. Er bestimmte sodann noch die Bildungswärmen von *weinsaurem Antimonylbaryum* und *weinsaurem Antimonylsilber*, wobei folgende Daten erhalten wurden:



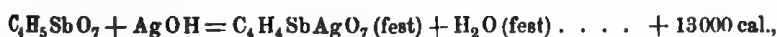
Im Vergleich hierzu fand sich:



Als *Hydratationswärme* des *weinsauren Antimonylbaryums* ergab sich + 2200 cal. Zur Bestimmung der Bildungswärme des *weinsauren Antimonylsilbers* fällte Er eine Lösung von salpetersaurem Silber durch eine äquivalente von Brechweinstein, wobei erhalten wurde:



woraus sich berechnet:



allerdings unter Vernachlässigung der sehr geringen Löslichkeit des Antimonylsilbers.

P. Petit⁴⁾ bestimmte die *Bildungswärme des Anilins* und war auf doppeltem Wege, einmal durch Verbrennen des Anilins mit comprimiertem Sauerstoff, das andere Mal durch Reduction

¹⁾ Compt. rend. 107, 393. — ²⁾ JB. f. 1886, 1352; f. 1887, 243 f. — Ann. chim. phys. [6] 13, 388 bis 411. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 1087.

des Nitrobenzols mit Chromchlorür. Auf dem ersteren Wege gelangte Er zu dem Werthe 13,0 Cal., auf dem zweiten Wege zu 12,4 Cal.

L. Vignon¹⁾ hat die *Wärmetönung* bestimmt, welche bei der Umwandlung einiger Nitrokörper in die entsprechenden *Diazoverbindungen* eintritt. Er findet, dafs, wenn *Anilin* durch Behandeln mit Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung in *Diazobenzol* übergeführt wird, 31,4 Cal. frei werden. Für o-Toluidin wird der Werth 33,6 Cal. und für p-Toluidin 33,1 Cal. erhalten. Diese starke Wärmetönung ist aber durch die gleichzeitige Bildung von Wasser und Chlornatrium bedingt. Vignon bringt deshalb die entsprechenden Bildungswärmen in Abzug und findet nun, dafs den unbeständigen Diazoverbindungen eine geringe negative Wärmetönung zuzuschreiben ist.

Derselbe²⁾ untersuchte auch das Verhalten einiger Salze des *p-Phenylendiamins* in thermochemischer Hinsicht. Die Lösungswärme des krystallisirten p-Phenylendiaminhydrats, $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$, beträgt — 7,4 Cal., diejenige der wasserfreien Verbindung 3,8 Cal. Die *Hydratationswärme* berechnet sich somit zu 3,6 Cal. Als *Neutralisationswärmen* wurden folgende Werthe ermittelt (1 g-Molekül in 10 Litern Wasser):

	mit $\frac{1}{2}$ Aeq.	mit 1 Aeq.
Salzsäure	8,8 Cal.	14,7 Cal.
Essigsäure	7,2 „	8,4 „
Schwefelsäure	9,6 „	19,2 „
Oxalsäure	8,8 „	22,2 „

Bei den beiden ersten Salzen bewirkt ein ganzes Aequivalent Säure nicht die doppelte Wärmetönung wie ein halbes, dagegen sehr wohl und darüber hinaus bei den letzten Verbindungen. Dies rührt aber daher, dafs die betreffenden neutralen Salze unlöslich sind und krystallinisch ausfallen.

Derselbe³⁾ hat ferner die *Neutralisationswärmen des Anilins, Monomethylanilins und Dimethylanilins* bestimmt. Er findet für Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure die nachstehenden Werthe:

¹⁾ Compt. rend. 106, 1162. — ²⁾ Compt. rend. 106, 1671; Bull. soc. chim. [2] 50, 152. — ³⁾ Compt. rend. 106, 1722; Bull. soc. chim. [2] 50, 155.

	Salzsäure	Schwefelsäure	Essigsäure
Anilin	7,38 Cal.	8,75 Cal.	3,85 Cal.
Monomethylanilin . . .	6,91 „	8,06 „	—
Dimethylanilin	6,81 „	7,60 „	—

Die Einwirkung der Essigsäure auf das Mono- und das Dimethylanilin war so schwach, daß sie nicht gemessen werden konnte. Ein zweites Aequivalent Essigsäure entwickelte dagegen mit Anilin noch 2,14 Cal., während ein zweites Aequivalent der übrigen Säuren nur noch eine geringe Wärmetönung veranlaßte. Ersteres ist darin begründet, daß das Acetat nicht im festen Zustande entsteht und sich auch in der Lösung nur unvollständig bildet. Im Vergleich mit den Neutralisationswärmen des Ammoniaks und Trimethylamins zeigt schließlich, daß die Substitution der Methylgruppe im Ammoniak die Basicität nur sehr wenig schwächt, sehr erheblich dagegen die Substitution der Benzylgruppe.

A. Haller und A. Guntz¹⁾ haben die *Neutralisationswärmen* des Cyanmalonsäureäthers, des Acetyl- und Benzoylcyanessigsäureäthers bestimmt. Die genannten Körper enthalten bekanntlich ein Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom, welches durch Natrium oder Baryum ersetzt werden kann. Den betreffenden Reactionen entsprechen die folgenden Wärmewerthe:

Baryumcyanmalonsäure-Aethyläther	15,0 Cal.
Natriumcyanmalonsäure-Aethyläther	15,2 „
Natriumbenzoylcyanessigsäure-Aethyläther . .	11,85 „
Natriumacetylcyanessigsäure-Aethyläther . .	12,15 „

Die beiden ersteren Werthe beziehen sich auf die wässerige, letzteren dagegen auf die alkoholische Lösung. Die genannten Körper sind hiernach in Bezug auf ihre Basicität den starken organischen Säuren an die Seite zu stellen.

Massol²⁾ untersuchte vom thermochemischen Gesichtspunkte die *Neutralisation* der *Malonsäure* durch lösliche Basen. Er fand zunächst die *Lösungswärme*³⁾ der letzteren im Mittel zu 4490 cal. (für das Aequivalent in 200 H₂O) und zwar bei 20°. Die *Neutralisationswärmen* mit Natron, Kali, Ammoniak, Baryt,

¹⁾ Compt. rend. 106, 1473. — ²⁾ Dasselbst 107, 257. — ³⁾ Vgl. Gal und Orner, JB. f. 1886, 219.

Strontian und Kalk giebt folgende Tabelle wieder, welche übrigens nur die Mittelwerthe aus den einzelnen Versuchen enthält.

Temperatur: 20°.

Salze	Natrium		Kalium		Ammonium		Baryum		Strontium		Calcium
	neutr.	sauer	neutr.	sauer	neutr.	sauer	neutr.	sauer	neutr.	sauer	
Calorien (Mittelw.)	13 600	13 050	13 940	13 360	12 900	12 140	16 640	13 390	13 415	13 485	13 600
Summa	+ 26 650 cal.		+ 27 300 cal.		+ 25 040 cal.		+ 30 130 cal.		+ 26 900 cal.		+ 27 600

Diese Werthe resp. die für das Natriumsalz allein sind in leidlicher Uebereinstimmung mit den von Gal und Werner¹⁾ gefundenen.

F. Stohmann²⁾ giebt eine tabellarische Zusammenstellung aller derjenigen *Verbrennungswärmen*, welche von ihm selbst bezw. in Gemeinschaft mit anderen Forschern ermittelt worden sind.

Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus³⁾ haben Ihre *Steinkohlenuntersuchungen*⁴⁾ fortgesetzt und einestheils neun englische, anderentheils neun nordfranzösische Producte untersucht. Die Ergebnisse finden sich tabellarisch zusammengestellt und geben zu keinen Bemerkungen von allgemeinem Interesse Veranlassung.

Scheurer-Kestner⁵⁾ empfiehlt das *Thomson'sche Calorimeter* zur Bestimmung des Heizwerthes der *Steinkohle*. Die Kohle wird mit einem Gemisch von Kaliumnitrat und Kaliumnitrit verbrannt und die Verbrennungsgase entweichen aus einer Glocke durch das Wasser des Calorimeters. Für alle praktischen Zwecke ist die hierbei erreichte Genauigkeit genügend.

Derselbe⁶⁾ bestimmte sodann mit Hülfe des Calorimeters von Fabre und Silbermann unter Verwendung von reinem Sauerstoff

¹⁾ Vgl. Gal und Werner, JB. f. 1886, 219. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 29. — ³⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 419, 862. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 257. — ⁵⁾ Compt. rend. 106, 941. — ⁶⁾ JB. f. 1869, 108. — ⁷⁾ Compt. rend. 106, 1092, 1160, 1230; Ann. chim. phys. [6] 15, 262.

r eine ganze Reihe von französischen *Steinkohlen* die *Verbrennungswärme*, konnte dieselbe indefs nicht nach einer einfachen Regel mit der Zusammensetzung in Beziehung bringen. en höchsten Heizwerth zeigten die Kohlen von Creusot, bis 62 Cal., den niedrigsten diejenigen von Saarbrücken, bis 8,22 Cal.

Berthelot und Recoura¹⁾ und ebenso Berthelot und Longuinine²⁾ publicirten Ihre verschiedenen Untersuchungen³⁾ über die Verbrennungswärme einer Reihe von organischen Substanzen noch einmal ausführlicher.

A. Horstman⁴⁾ erörtert, dafs die rein chemische Forschung dazu geführt habe, für das *Benzol* und seine Derivate von gleicher Sättigung eine eigenartige Gleichgewichtslage der chemischen Anziehungskräfte anzunehmen, und gelangt sodann durch Betrachtung der physikalischen Eigenschaften zu ähnlichen Schlüssen. Die vom Wasserstoff befreiten Valenzen des Kohlenstoffs sind im Benzol nicht nach Art der Fettkörper gesättigt, weder durch gewöhnliche einfache, noch durch sogenannte doppelte oder Aethylenbindungen, und in Bezug auf ihre Festigkeit steht die Benzolbindung in der Mitte zwischen jenen beiden Bindungsarten. Aehnlich steht es nun in physikalischer Beziehung. Nach der Lichtbrechung und nach der Dichte erscheint dasselbe als eine ungesättigte Verbindung, nach der *Verbrennungswärme* dagegen als eine gesättigte. Sein physikalisches Verhalten weist es also gleichfalls in die Mitte zwischen die beiden Classen der Fettkörper.

J. Ossipow⁵⁾ hat die *Verbrennungswärme* der nachstehend erwähnten organischen Verbindungen (*Kohlenwasserstoffen* und *Säuren*) ermittelt. Die Bestimmungen wurden gleichfalls mit der calorimetrischen Bombe ausgeführt.

Stilben (Schmelzpunkt 124 bis 125°)	1771,7 Cal.
Mononaphten (Siedepunkt 135 bis 136°)	1380,7 „
Isomononaphten (Siedepunkt 150 bis 151°)	1381,7 „
Sorbinsäure	728,9 „
Terebinsäure	789,2 „
Zimmtsäure	1028,3 „
Atropasäure	1042,6 „

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 13, 289, 304, 340. — ²⁾ Daselbst, S. 321. —

³⁾ JB. f. 1887, 251. — ⁴⁾ Ber. 1888, 2211. — ⁵⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 646.

P. Petit¹⁾ ermittelte mit Hülfe der Berthelot'schen calorimetrischen Bombe die *Verbrennungswärmen* der nachstehenden isomeren *Amine* von der Formel C_7H_9N :

o-Toluidin	963,7 Cal.
m-Toluidin	964,6 "
p-Toluidin (fest)	957,9 "
Benzylamin	967,6 "
Monomethylanilin	973,1 "

Die auftretenden Differenzen scheinen somit verhältnißmäßig gering zu sein.

Derselbe²⁾ giebt sodann noch die *Verbrennungswärmen* einiger *Azoderivate* des *Benzols*; dieselben sind gleichfalls mit der calorimetrischen Bombe ermittelt, zum Theil in der Weise, daß die verbrennende Substanz in dünne Collodiumkapseln eingeschlossen und der Wärmewerth dieser Hülle in Abzug gebracht wurde. Nachstehend sind die gefundenen Werthe wiedergegeben:

Oxyazobenzol	1529,6 Cal.
Azobenzol	1555,0 "
Hydrazobenzol	1598,0 "
Phenylhydrazin	805,2 "

Außerdem wurde noch die Wärmetönung des flüssigen Phenylhydrazins bei der Auflösung in verdünnter Salzsäure zu 8,9 Cal. ermittelt. Das feste Chlorhydrat lieferte den Werth 5,96 Cal.

Longuinine³⁾ bestimmte die *Verbrennungswärmen* einiger isomerer Säuren. Für *Ita-*, *Citra-* und *Mesaconsäure* erhielt er nahezu dieselben Werthe, für *Fumar-* und *Maleinsäure* dagegen verschiedene. Die Versuche wurden mit der calorimetrischen Bombe ausgeführt. Nachstehend finden sich die erhaltenen Werthe wiedergegeben:

Fumarsäure	318,2 Cal.
Maleinsäure	331,7 "
Mesaconsäure	479,0 "
Citraconsäure	477,9 "
Itaconsäure	476,6 "

¹⁾ Compt. rend. 107, 266. — ²⁾ Daselbst 106, 1668. — ³⁾ Daselbst S. 1289.

Derselbe¹⁾ bestimmte ferner die *Verbrennungswärme* des von Griner²⁾ entdeckten *Kohlenwasserstoffs* $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ und fand den Werth 847,4 Cal. Das analog constituirte *Dipropargyl* entwickelt bei der Verbrennung 853,6 Cal., *Benzol* 776 Cal.

Derselbe³⁾ ermittelte für einige *Fettsäuren* die folgenden *Verbrennungswärmen*:

Malonsäure	208,6 Cal.	Korksäure ($C_8H_{14}O_4$)	992,4 Cal.
Bernsteinsäure	356,1 "	Sebacinsäure	1295,7 "
Brenzweinsäure	511,7 "	Isobuttersäure	473,7 "

Derselbe⁴⁾ giebt ferner an, daß die Verbrennungswärmen der *Rechts-* und *Links-Camphersäure* übereinstimmen.

Schließlich werden von Demselben⁵⁾ noch die folgenden *Verbrennungswärmen* angegeben, welche gleichfalls mit der *calorimetrischen Bombe* ermittelt sind:

Laurineencampher (rechtsdrehend)	1402,2 Cal.
Matricariacampher (linksdrehend)	1414,0 "
Campher (racémique, inactiv)	1413,4 "
Borneol aus Dryobalanops	1464,7 "
Borneol aus Baldrianöl (linksdrehend)	1472,5 "
Borneol, inactiv	1473,8 "
Terpineol (inactiv)	1467,7 "
Kautschinhydrat	1475,1 "
Terpineol (linksdrehend)	{ 1478,1 "
	{ 1474,6 "
Borneol aus Camphen	1470,8 "
Eucalyptol (flüssig)	1460,1 "
Terpenhydrat	1448,0 "
Terpin	1454,4 "

H. le Chatelier⁶⁾ erörtert in einer Reihe weiterer Notizen⁷⁾ die *Gesetze des chemischen Gleichgewichts*. Es handelt sich im Wesentlichen um thermodynamische Betrachtungen von rein theoretischem Interesse. Neues dürfte sich überdies darin nicht finden.

P. Duhem⁸⁾ macht Le Chatelier gegenüber seine *Prioritätsansprüche* geltend, welche wohl begründet erscheinen.

1) Compt. rend. 106, 1472. — 2) JB. f. 1887, 706. — 3) Compt. rend. 7, 597. — 4) Daselbst, S. 624. — 5) Daselbst, S. 1005 und S. 1165. — Daselbst 106, 355, 598, 1008, 1343. — 6) JB. f. 1887, 259. — 7) Compt. rend. 106, 485, 846.

Ch. Lüdeking¹⁾ liefert einen Beitrag zum *Chemismus* der *Verbrennung*. Die charakteristische Rothfärbung einer mit etwas *Titansäure* versetzten Sodaperle in der Reductionsflamme eines Bunsen'schen Brenners beruht bekanntlich auf der Bildung der Verbindung $3\text{TiN}_2 \cdot \text{TiCy}_2$. Diese Rothfärbung tritt aber nach den gegebenen Versuchen auch dann ein, wenn das Brennmaterial keinen Stickstoff enthält, z. B. reines Methan zur Verwendung gelangte. Hieraus wird geschlossen, daß der Stickstoff der Atmosphäre allgemein sich chemisch theilnimmt bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen unter vorübergehender Bildung von *Cyan* oder Cyanwasserstoff. Stickstoff und Kohlenstoff könnten sich demnach bei hoher Temperatur mit einander verbinden.

A. v. Oettingen und A. v. Gernet²⁾ haben die Lichterscheinung studirt, welche die *Knallgasexplosion* in einem geschlossenen Eudiometer begleitet. Diese Lichterscheinung wurde durch einen rotirenden Spiegel aus einander gelegt und photographisch fixirt. Um letzteres zu ermöglichen, mußten die Gefäßwände des Eudiometers mit geeigneten Metallsalzen bedeckt werden, da das Knallgas selbst keine wirksamen Strahlen aussendet. Die erhaltenen Bilder stellten fortschreitende Wellen vor, welche indess nicht die Explosion selbst, sondern die durch dieselbe hervorgerufenen Stoßwellen repräsentiren. Neben einer Hauptwelle waren auch mehrere Nebenwellen bemerkbar, und dies wird dahin gedeutet, daß die Verbrennung des Knallgases — entsprechend der Ansicht Bunsen's — nicht auf einmal, sondern successive in einer Reihe von Partialexplosionen erfolge.

J. M. Tschelzow³⁾ macht Vorschläge zur *Messung der Explosionskraft* zum Zwecke, exacte Vergleichen über die Wirkung der verschiedenen Sprengkörper vornehmen zu können. Ferner giebt Er an, daß eine von Ihm empfohlene Substanz das feuchte Pyroxylin (mit 20 Proc. Wasser) an Wirksamkeit bedeutend überragt.

II. F. Weber⁴⁾ hat die *Temperatur* ermittelt, bei welcher ein

¹⁾ Ann. Chem. 247, 122. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 33, 586. — ³⁾ Chem. Centr. 1888, 1195. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 772.

Körper zu glühen beginnt, und findet, daß sich die verschiedenen Substanzen nicht gleich verhalten. *Platin* zeigt diese Erscheinung schon bei 390° , *Gold* bei 477° und *Eisen* bei 377° , doch dürften verschiedene Beobachter in Folge verschiedener Beschaffenheit des Auges zu verschiedenen Resultaten gelangen. Nach älteren Versuchen von Draper sollten alle Körper gleichmäßig bei 525° zu glühen beginnen. Was die Natur der zuerst auftretenden Lichtstrahlen betrifft, so wird angegeben, daß sie im Beugungsspectrum die Stelle von Gelb und Grüngelb einnehmen. Mit steigender Temperatur dehnt sich das Spectrum sodann nach beiden Seiten aus.

W. Ramsay und S. Young¹⁾ haben Ihre Arbeiten über *Verdampfung und Dissociation*²⁾ fortgesetzt und zunächst die thermischen Constanten des *Propylalkohols* ermittelt. Die kritische Temperatur wird zu $263,7^{\circ}$, der kritische Druck zu 38,12 mm angegeben. Die betreffende Abhandlung stellt nur einen kurzen Auszug aus einer größeren Arbeit dar.

A. Irving³⁾ hat Seine⁴⁾ Studien über die *Dissociation durch Contactwirkung* fortgesetzt und liefert einige weitere diesbezügliche Notizen.

H. le Chatelier⁵⁾ leitet für die *Dissociation der Kohlensäure* aus der Theorie des chemischen Gleichgewichts eine Formel her, welche die bisherigen experimentellen Bestimmungen zusammenfaßt und mit den betreffenden Beobachtungsdaten gut übereinstimmt.

E. Wiedemann⁶⁾ wendet sich gegen die von Arrhenius⁷⁾ aufgestellte Ansicht, wonach die in wässriger *Lösung* elektrolytisch leitenden *Salze* in ihre Ionen *dissociirt* sind. Er findet, daß die Gefrierpunktserniedrigungen, welche der Planck'schen Formel nicht entsprechen, einfacher durch die Annahme erklärt werden können, daß in der Nähe des Gefrierpunktes mehrere liquidogene Moleküle zu einem solidogenen Eismolekül zusammen-

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 378. — ²⁾ JB. f. 1887, 198. — ³⁾ Chem. News 58, 153. — ⁴⁾ JB. f. 1886, 232. — ⁵⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 792. — ⁶⁾ Basellat, S. 241. — ⁷⁾ JB. f. 1887, 265.

treten. Desgleichen giebt Er an, daß das Auftreten von tiven Eigenschaften, welches Arrhenius zu Gunsten seiner Ansicht aufführt, auch bei festen und flüssigen Substanzen kommt, welche doch bestimmt nicht aus freien Atomen bestehen.

W. Ostwald¹⁾ vertheidigt gegenüber E. Wiedemann (oben) obige Ansicht von Arrhenius. Nach ihm ist die Wiedemann'sche Annahme deshalb zu verwerfen, weil sie nicht die Thatsache erklären kann, daß Nichtelektrolyte stets die normale Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Ferner stellt Er das Auftreten der additiven Eigenschaften nicht als eine Stütze, sondern als eine Folgerung der Arrhenius'schen Theorie hin, und schliesslich findet Er, daß die Complicirtheit der elektrolytischen Erscheinungen wesentlich durch die letztere vereinfacht wird.

M. Planck²⁾ macht zu den oben genannten Ausführungen von E. Wiedemann darauf aufmerksam, daß die *abnormen Gefrierpunktserniedrigungen* nicht anstatt durch eine *Dissociation* des gelösten Stoffes in die Ionen durch eine Veränderung des Lösungsmittels erklärt werden können, da nach Seiner Formel die Gefrierpunktserniedrigung unabhängig ist von der Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels.

A. Potilitzin³⁾ hat in Fortsetzung Seiner⁴⁾ Untersuchungen auch die *Zersetzungsgeschwindigkeit* des *chlorsauren Lithiums* eingehend studirt. Die Untersuchung geschah in früher (l. c.) erwähneter Art. Es ergab sich, daß die *Dissociation* des wasserhaltigen Salzes ($\text{LiClO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) bei 270° beginnt, aber erst bei 323° in ein lebhafteres Stadium tritt, so daß dasselbe bei dieser Temperatur innerhalb 3 Stunden 25 Minuten 2,85 Proc. Sauerstoff verlor. Sind bei 348° etwa 37 Proc. des letzteren ausgetreten, so tritt zunächst ein vollständiger Stillstand in der Zersetzung ein, so daß dieselbe erst bei höherer Temperatur wieder von statten geht: bei 368° treten dann 40 Proc., bei 383° 41,6 Proc. aus. (Der theoretisch mögliche Verlust, bei Austritt sämtlichen Sauerstoffs, ist 53,03 Proc.) Es geht aus dieser sprunghaften Zersetzung hervor, daß dieselbe unter Bildung von

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 243. — ²⁾ Daselbst, S. 343. — ³⁾ Ber. (Ausz.) 1888, 698. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 261 f.

ebenproducten stattfindet, als welches das *überchlorsaure Lithium* auftritt, das für sich schwieriger als das Chlorat zerfällt wird. Es scheint daher das letztere durch Erwärmen nach folgender Gleichung zu zerfallen: $2 \text{LiClO}_3 = \text{LiCl} + \text{LiClO}_4 + \text{O}_2$, wenn auch numerisch nicht in diesem Sinne, zumal ein Theil des auftretenden Chlorlithiums in sein Oxyd übergeht. Zur Feststellung des quantitativen Verlaufs der Reaction wurde nach jeweiligem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur ein Theil der gewogenen Masse nach dem Auflösen direct mit Silbernitrat, ein anderer erst nach der Behandlung mit starker Salzsäure (in bestimmter Menge?) mittelst Silberlösung titirt, wodurch einerseits der Gehalt an Chlorid, andererseits derjenige an Chlorat zu ermitteln war, das Perchlorat aber (da es hierbei unzersetzt blieb) durch die Differenz sich ergab. Derart fand Er, daß bei 168° die Zersetzung entsprechend der Gleichung $3 \text{LiClO}_3 = 2 \text{LiCl} + \text{LiClO}_4 + 5 \text{O}$ verläuft, während zu Ende der Reaction, nachdem bereits 39 Proc. Sauerstoff ausgeschieden sind, die Gleichung gilt: $5 \text{LiClO}_3 = 4 \text{LiCl} + \text{LiClO}_4 + 11 \text{O}$. In einem Falle indeß entspricht der Reactionsverlauf dem Grundsatz der größten Arbeit. Uebrigens geht Hand in Hand mit der Bildung des Lithiumperchlorats aus dem Chlorat auch die umgekehrte Reaction: $\text{A LiClO}_4 = \text{n LiCl} + \text{m LiClO}_3 + \text{p O}$ vor sich. — Das *überchlorsaure Lithium*, $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, dissociirt ab von 380° an, und zwar ist die Zersetzung zwischen 415 bis 460° am größten, bei welcher Temperatur 22 bis 23 Proc. Sauerstoff entbunden werden; im Uebrigen verläuft sie analog derjenigen des Lithiumchlorats, allerdings mit dem Unterschiede, daß die Periode der größten Zersetzung beim Perchlorat erheblich weiter vom Anfangsstadium entfernt ist als beim Chlorat. Die Menge des aus dem Perchlorat entstehenden Chlorats beträgt bei 415° anfangs nur 0,55 Proc., steigt dann allmählich auf 1 Proc. und fällt danach wieder rasch. — Da obige Dissociationsvorgänge nicht nach dem Princip des Arbeitsmaximums gedeutet werden können, so recurriert Potilitzin auf eine früher von Ihm¹⁾

¹⁾ JB. f. 1891, 12 ff.

bereits ausgesprochene Ansicht, wonach bei einer jeden chemischen Umsetzung das chemische Gleichgewicht von der Gröfse der Atomgewichte der in Reaction tretenden Verbindungen, von ihrer Masse sowie dem bei ihnen vorhandenen Vorrath an innerer und äußerer Energie abhängt.

W. Müller-Erzbach¹⁾ hat die *Dissociation einiger Alaune* und des *essigsäuren Natrons* untersucht. Beim *Kalum-* und *Ammoniumalaun* sind die zuerst entweichenden neun Krystallwassermoleküle lockerer gebunden als die übrigen drei. Das an neunter Stelle entweichende Molekül scheint einer besonderen Bindung eigen zu sein, doch wird diese Angabe nicht als sicher hingestellt. *Natrium-* und *Chromalaun* verlieren dagegen zunächst nur 6 Mol. Krystallwasser und die übrigen sechs sind gleichfalls gleichmäfsig gebunden. Das *essigsäure Natrium* giebt seine 3 Mol. Krystallwasser ohne Unterschied leicht und vollständig ab.

Lescoeur und Mathurin²⁾ haben durch neue Untersuchungen den Beweis erbracht, dafs die *Alaune* constant 12 Moleküle *Krystallwasser* einschliessen. Dieselben haben ferner die *Dissociationserscheinungen der Alaune* studirt und hierbei Folgendes ermittelt: Bei dem gewöhnlichen *Kali-Thonerdealaun* existirt ausser der Verbindung mit 12 Mol. Krystallwasser auch noch eine solche mit 3 Mol. Wasser. Das Gleiche gilt vom *Ammoniakalaun*. Der *Chromalaun* verhält sich dagegen abweichend und liefert eine Verbindung mit 6 Mol. Wasser. Alle drei Alaune sind aber vollständig isomorph. Die Verfasser schliessen deshalb, dafs *Isomorphismus* auch bei einer gewissen Verschiedenheit des Moleküls bestehen kann.

H. N. Morse und W. M. Burton³⁾ haben gelegentlich Ihrer Arbeit über das Atomgewicht des Zinks auch Studien über die *Dissociation des Zinkoxydes* gemacht. Zinkoxyd, welches im Muffelofen bis zur Schmelztemperatur des Stahles erhitzt wird, verliert nicht an Gewicht, und die betreffenden Platintiegel, welche das Oxyd enthalten, zeigen keine Anlaufsfarbe. Dem gegenüber

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 599; Ber. 1888, 2222. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 50, 35. — ³⁾ Am. Chem. J. 10, 148; Chem. News 57, 175.

steht die Thatsache, dass mit Zinkoxyd beschickte Platintiegel, welche über einer Gebläselampe oder einem Bunsenbrenner erhitzt werden, einen bläulichen Ueberzug annehmen und stets an Gewicht verlieren. Dieser letztere Umstand wird nun dadurch erklärt, dass Wasserstoff in den Platintiegel hineindiffundirt und das Zinkoxyd reducirt. Zur Begründung dieser Annahme wurde eine Platinröhre im Gebläse bezw. Bunsenbrenner erhitzt und das in derselben befindliche Gasgemisch analysirt. Je nach der Dauer der Erhitzung zeigte dasselbe eine Abnahme des Sauerstoffs von 48 bis 100 Proc., nach dreistündigem Erhitzen konnte auch Wasserstoff in der Röhre nachgewiesen werden. Da die Temperatur der Gasflamme zum Theil die *Dissociationstemperatur* des Wasserdampfes übersteigt, so ist die Möglichkeit des Auftretens von freiem Wasserstoff nicht ausgeschlossen.

D. Konowaloff¹⁾ hat die *Reactions-geschwindigkeit* bestimmt, mit welcher Amylen auf Essigsäure und deren Chlorsubstitutionsproducte einwirkt. Den grössten Werth lieferte die *Trichloressigsäure*, es folgten der Reihe nach die *Di-* und die *Monochlorverbindung* und schliesslich die Essigsäure selbst. Ein Ueberschuss verzögert beziehungsweise verhindert die Esterbildung, und zwar um so mehr, je grösser der Ueberschuss²⁾ ist. Dichloressigsäure-Amylenäther zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass es sich nur in Gegenwart von Dichloressigsäure dissociirt. Diese Erscheinung wird als ein Analogon hingestellt zu der Dampfentwicklung von überhitzten Flüssigkeiten, sowie dem Krystallisiren von übersättigten Lösungen.

F. Urech³⁾ sucht in Verfolg einer früheren Arbeit⁴⁾ den Einfluss der Temperatur auf die *Reactions-geschwindigkeit* durch eine vereinfachte Formel darzustellen und findet für die Inversion der *Saccharose* die mit Hülfe jener Formel berechneten Werthe mit den Beobachtungsdaten in Uebereinstimmung.

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 380; Chem. Centr. 1888, 172 (Ausz.). — ²⁾ Eine Erklärung hierfür wird in der Annahme gefunden, dass sich in der concentrirteren Lösung verhältnissmässig grössere Mengen der Doppelmoleküle des Amylens bilden. — ³⁾ Ber. 1888, 56. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 18.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

W. von Uljanin¹⁾ setzt in einer Bemerkung zu einer Stelle in der Abhandlung über *Contacttheorie* von F. Exner²⁾ die früher erwähnte Polemik fort.

Ch. V. Burton³⁾ betrachtet in einer Abhandlung über *elektromotorische Contactkräfte* die Elektrizitätserregung beim Contact zweier Leiter. Auf die zu Grunde liegenden Versuche ist näheres Eingehen unmöglich, da die Auffassungsweise und die Beweisführungen des Experimentators vielfach den allgemein angenommenen Vorstellungen zuwiderlaufen.

E. H. Cook⁴⁾ erörtert in einer Abhandlung über eine *undulatorische Bewegung, welche den elektrischen Funken begleitet*, ausführlich eine Erscheinung, welche Er wie folgt beschreibt. Wenn man eine gepulverte Substanz über eine blanke Platte stäubt und diese nahe unter zwei Spitzen bringt, zwischen denen ein elektrischer Funke überspringt, so ordnet sich das Pulver in eine Serie mehr oder weniger concentrischer Ringe an. Das gemeinsame Centrum dieser Ringe scheint bei kleinen Funken gerade unter dem Mittelpunkte zwischen den beiden Spitzen zu liegen. — Er erörtert ausführlich die besten Methoden, das Funkenbild zu erhalten, den Einfluß des Materials der Platte und des Pulvers, sowie die Einwirkung der Stärke der Funken u. s. w.

E. L. Trouvelot⁵⁾ beklebt eine photographische Platte auf der Rückseite mit Stanniol, legt sie danach auf eine lackirte Glasplatte, die isolirt ist, und läßt dann die Entladung positiver oder negativer Elektrizität auf dieselbe übergehen. Dadurch entstehen *elektrische Figuren auf der photographischen Platte*, welche den Lichtenberg'schen Figuren ähnlich sind, in vielfach verästelten Strahlen verlaufend bei positiver Entladung, bei negativer rundlich mit wenigen verzweigten Strahlen.

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 238. — ²⁾ JB. f. 1887, 281; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 595. — ³⁾ Phil. Mag. [5] 26, 43; Chem. News 57, 178. — ⁴⁾ Phil. Mag. [5] 26, 291. — ⁵⁾ Compt. rend. 107, 684.

2. Bichat und Guntz¹⁾ studirten die *Ozonbildung* durch *statische Entladungen* einer Influenzmaschine. Der eine Pol war abgeleitet, der andere mit einem Platindraht, der von einem langsamen Sauerstoffstrom durchflossenen Cylinder ausgespannt war, und mit einem absoluten Elektr. verbunden. Der Platincylinder, in welchem die Ozonbildung stattfand, wurde durch ein Galvanometer zur Erde abgeleitet. Bei negativer Ladung der Drähte war die Ozonmenge zehnmal größer als bei positiver Ladung. Eine einfache Proportion zwischen derselben und der Elektrizitätsmenge resp. Potential wurde nicht gefunden.

Versuche von J. Lehmann²⁾ über Ladungs- und Entladungseigenschaften an einem *Glascondensator* sind von vorwiegend physikalischer Bedeutung.

Die Abhandlung von G. Jaumann³⁾ über den *Einfluss der Potentialänderungen auf den Entladungsvorgang* läßt einen brauchbaren Auszug zu.

3. Villari⁴⁾ hat eine Reihe von Beobachtungen darüber, *der Leitungswiderstand von Metallkreisen gegen den Entladungsstrom von Condensatoren* verschieden erscheinen kann von dem Leitungswiderstande gegen galvanische Ströme, zusammengestellt. Die Ursache dieser Erscheinung ist in den Extraströmen zu suchen.

Jeber Beobachtungen von A. J. von Oettingen⁵⁾, die *Interferenzen oscillatorischer Entladungen* betreffend, läßt sich nicht wiedergeben. Man muß die Schemata der Versuchsanordnungen, die die gleichzeitigen Entladungen zweier zum gleichen Potential geladenen Batterien zur Superposition in einen und denselben Funkenstrecke enthaltenden Draht bringen, sowie die Funkenentladungen, die die Interferenzerscheinungen erkennen lassen, vorführen haben.

4. Arons⁶⁾ bringt in einer Arbeit über den sogenannten

¹⁾ Compt. rend. 107, 334. — ²⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 55. — ³⁾ Wien. Ber. (2. Abth.) 97, 765. — ⁴⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 130. — ⁵⁾ Ann. (2) 34, 570. — ⁶⁾ Daselbst 35, 291.

elektrischen Rückstand, auf deren Details wir nicht eingehen können, neue Belege zu der auch von anderen Physikern vertretenen Auffassung, daß die Rückstandsbildung nur eine secundäre Erscheinung, nämlich eine Folge mangelhafter Homogenität der Isolatoren ist. Als Untersuchungsobject diente ein Paraffincondensator.

E. Cohn und L. Arons haben in einer früheren Abhandlung¹⁾ gezeigt, daß die *Messung der Dielektritätsconstanten leitender Flüssigkeiten* auf den zeitlichen Verlauf elektrischer Ladungen begründet werden kann. Mit Hülfe einer geeigneten Methode haben Sie Flüssigkeiten bis zu einem Leitungsvermögen $\lambda = 4,5 \cdot 10^{13}$ zur Untersuchung gezogen. Um die Dielektritätsconstante für besser leitende Flüssigkeiten zu bestimmen, mußte ein anderes Verfahren eingeschlagen werden²⁾, welches von dem Satze, daß die Ausschläge eines Quadranten-Elektrometers, dessen Quadrantenpaare je auf gegebenem constanten Potential erhalten werden, den Dielektritätsconstanten des umgebenden Mediums proportional sind, Gebrauch macht. Sie verbanden ein Elektrometer, welches mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt werden konnte, und ein zum Vergleich dienendes Mascart'sches Elektrometer mit den Polen einer Inductionsspirale und bestimmten zunächst das Verhältniß der Ausschläge beider Elektrometer in Luft. Dann konnte bei gefülltem Flüssigkeits-Elektrometer aus dem Verhältniß der Ausschläge die Dielektritätsconstante bestimmt werden, und diese Methode erwies sich brauchbar bis zu einem Leitungsvermögen $\lambda = 16 \cdot 10^{-10}$, welches etwa demjenigen einer Kochsalzlösung mit 1 cg NaCl in einem Liter Wasser entspricht. Es zeigte sich, daß die Dielektritätsconstante und das Leitungsvermögen von einander unabhängig sind, und es wurden die Werthe der Constanten für destillirtes Wasser $\mu = 76$, für 98procentigen Alkohol $\mu = 26,5$, für Amylalkohol $\mu = 15$ bestimmt. Diese Werthe sind auffallend hoch und es ist ferner auffallend, daß die Maxwell'sche Beziehung zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und den Dielektritäts-

¹⁾ JB. f. 1886, 245. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 33, 13.

constanten bei den untersuchten leitenden Flüssigkeiten auch nicht mehr annähernd erfüllt ist. — In einer zweiten Mittheilung¹⁾ berichtigen Cohn und Arons die früher angegebenen Constanten für *Nylol* und *Ricinusöl*. Für ersteres ist $\mu = 2,36$, für letzteres 4.82 gefunden worden.

F. Tomaszewski²⁾ konnte bei der Bestimmung der *Dielektricitätsconstanten aromatischer Kohlenwasserstoffe* wegen deren geringen Leitfähigkeit von der älteren Methode Silow's³⁾ Gebrauch machen, von welcher Cohn und Arons (oben) nur insofern abgewichen sind, als sie die Wechselströme eines Inductoriums die Elektrometer ablenken ließen, während Silow einen constanten Strom benutzte. In der nachfolgenden Zusammenstellung der Versuchsergebnisse bedeutet t die Temperatur, D die Dielektricitätsconstante, n den aus den gemessenen Brechungsexponenten für H_α , H_β , H_γ berechneten Brechungsindex für unendlich lange Wellen, Δ die Differenz zwischen \sqrt{D} und n .

I. Isomere Verbindungen $C_{10}H_{16}$.

1. *Terpentinöl* aus *Pinus silvestris*, linksdrehend,
 $t = 20^\circ \text{C.}$, $D = 2,271$, $\sqrt{D} = 1,5070$, $n = 1,4689$, $\Delta = 0,0381$.
2. *Terpentinöl* aus *Pinus maritima*, linksdrehend,
 $t = 19^\circ \text{C.}$, $D = 2,258$, $\sqrt{D} = 1,5026$, $n = 1,4561$, $\Delta = 0,0465$.
3. *Terpentinöl* aus *Pinus australis*, rechtsdrehend,
 $t = 20,5^\circ \text{C.}$, $D = 2,264$, $\sqrt{D} = 1,5046$, $n = 1,4685$, $\Delta = 0,0361$.
4. *Citronenöl*,
 $t = 21^\circ \text{C.}$, $D = 2,247$, $\sqrt{D} = 1,4990$, $n = 1,4706$, $\Delta = 0,0284$.

II. Homologe Verbindungen.

1. *Benzol*, thiophenfrei, C_6H_6 ,
 $t = 19,6^\circ \text{C.}$, $D = 2,218$, $\sqrt{D} = 1,4892$, $n = 1,4757$, $\Delta = 0,0135$.
2. *Toluol*, C_7H_8 ,
 $t = 22^\circ \text{C.}$, $D = 2,303$, $\sqrt{D} = 1,5175$, $n = 1,4713$, $\Delta = 0,0462$.
3. *p-Nylol*, C_9H_{10} ,
 $t = 21,5^\circ \text{C.}$, $D = 2,383$, $\sqrt{D} = 1,5436$.
4. *Cumol*, C_9H_{12} ,
 $t = 20^\circ \text{C.}$, $D = 2,442$, $\sqrt{D} = 1,5627$, $n = 1,4838$, $\Delta = 0,079$.

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 31. — ²⁾ Daselbst, S. 33. — ³⁾ JB. f. 1875, 113; 1876, 134.

Es ergibt sich hieraus, dass die Dielektritätsconstanten isomerer Verbindungen verschieden sind und diejenigen homologen Verbindungen mit der Molekulargröße wachsen. Es liefs sich nicht erkennen, ob die Constante D von der Gröfse der elektrisirenden Kraft abhängt.

Gouy¹⁾ hat, um die *elektrostatische Anziehung der Elektroden in Wasser und verdünnten Lösungen* zu studiren, die Sektorenplatten und die Nadel eines Quadranten-Elektrometers in die Flüssigkeit gebracht, die Nadel und ein Quadrantenpaar mit dem einen, das andere Quadrantenpaar mit dem anderen Pol einer Batterie von acht Dichromat-Elementen verbunden. Dann wurde die Nadel abgelenkt, und zwar unabhängig von der Stromrichtung gegen die letzteren Sektoren. Die Ablenkung erschien umgekehrt proportional dem Abstände der Nadel von den Sektoren und proportional der Anzahl der Elemente; sie betrug etwa 80 mal mehr als in Luft. Zur Untersuchung gelangten aufer Wasser nur sehr verdünnte Lösungen, da bei besser leitenden Flüssigkeiten die elektrolytische Polarisation stört. — Gouy macht darauf aufmerksam, dass das Verhältnifs der Ablenkungen in Luft und in Flüssigkeit dem Verhältnifs der Inductionscoefficienten entspricht (vgl. das Referat über die Arbeit von Cohn und Arons, S. 340).

- Eine zweite Arbeit von Gouy²⁾ enthält nähere Ausführungen, bezüglich deren wir auf das Original verweisen müssen.

Bezüglich einer Arbeit von J. Klemenčič³⁾ über den *Glimmer als Diëlektricum* muss auf das Original verwiesen werden.

Eine Abhandlung von P. Czermak⁴⁾ über das *elektrische Verhalten des Quarzes* berichtet über piezoelektrische, elektrooptische und piezooptische Versuche mit Krystallen, welche zu Cylindern geschliffen wurden. Die Versuche lassen sich nicht in kurzem Auszuge darstellen.

F. Narr⁵⁾ brachte neue Versuche über die *Leitung der Elektricität durch Gase* zur Stütze der früher von Ihm vertretenen

¹⁾ Compt. rend. 106, 540. — ²⁾ Dasselbst, S. 930. — ³⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 807. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 1217; 97, 301. — ⁵⁾ Ann. Phys. [2] 33, 295, 702.

Auffassung¹⁾ bei, nach welcher ein elektrisch geladener Körper durch die Leitung des umgebenden Gases einen von der Natur und Dichte des Gases abhängigen Verlust erleidet. Die entgegenstehenden Versuche von Hittorf²⁾ und Nahrwold³⁾ werden als nicht beweiskräftig hingestellt.

R. Nahrwold⁴⁾ bemerkt gegen Narr (oben), daß Er keineswegs den Verlust, welchen ein elektrisirter Körper in einem Gasraume erleide, nur auf Rechnung des in demselben schwebenden Staubes setzen wolle, vielmehr von einer Leitung oder Fortführung von Elektricität durch Gase, auch wenn Staubtheilchen ausgeschlossen sind, überzeugt sei.

Derselbe⁵⁾ zieht aus weiteren Versuchen über die *Elektricitätserregung an glühenden Platindrähten* den Schluss, daß die früher schon beobachtete Thatsache einer positiven Ladung des umgebenden abgegrenzten Luftraumes bei schwachem Glühen, welche bei Verstärkung der Gluth in eine negative übergeht, durch die Verbrennung der auf dem Drahte oder in seiner Nähe befindlichen fremden Stoffe zu erklären sei. Sind diese vollständig verbrannt, so entstehen nur negative Ladungen in dem Luftbehälter, welche sehr wahrscheinlich ihren Sitz auf den vom glühenden Platindrahte fortgeschleuderten Theilchen haben. — Versuche über die Elektrisirung von *Wasserstoff* durch einen geladenen glühenden Draht und über die Wiederherstellung der verschwundenen Ladungsfähigkeit des Wasserstoffs durch das Glühen leiten weiter zu der Folgerung, daß ein Gas sehr wahrscheinlich nicht statisch elektrisirt werden kann.

K. R. Koch⁶⁾ hat das *Ausströmen der Elektricität aus einem glühenden elektrischen Körper*, welches in neuester Zeit besonders durch Elster und Geitel⁷⁾ einerseits und Nahrwold⁸⁾ andererseits zur Discussion gestellt worden ist, von Neuem untersucht, indem Er erstens die Abnahme der einem glühenden Platindrahte ertheilten Ladung beobachtete und zweitens die von

¹⁾ JB. f. 1878, 155 f.; f. 1882, 155; f. 1884, 255. — ²⁾ JB. f. 1879, 140 f.

— ³⁾ JB. f. 1887, 271. — ⁴⁾ Ann. Phys. [2] 34, 170. — ⁵⁾ Dasselbst 35, 107.

— ⁶⁾ Dasselbst 33, 454. — ⁷⁾ JB. f. 1882, 138; f. 1883, 192; f. 1887, 270. —

— ⁸⁾ JB. f. 1887, 271.

dem glühenden Drahte an die umgebende Luft abgegebene Elektricitätsmenge durch Beobachtung der Zunahme des Luft-potentials bestimmte. Aus den Versuchen, auf die wir nicht näher eingehen können, wird geschlossen, daß in der That mehr positive als negative Elektricität aus einem glühenden Drahte (bei einem Glühzustande von dunkler Rothgluth bis Weißgluth) ausströmt, bei intensiver Weißgluth die Menge der ausströmenden negativen Elektricität nahezu die der positiven erreicht und daß vielleicht bei dem höchsten Grade des Glühens (kurz vor dem Abschmelzen) ebenso viel negative Elektricität als positive ausströmt. — Die Frage, ob die Luft selbst elektrisirt wird oder der in derselben enthaltene Staub, wird durch diese Versuche nicht entschieden.

E. Semmola¹⁾ hat einen neuen Beitrag zur Lösung der streitigen Frage, ob eine *Erzeugung der Elektricität bei der Condensation von Wasserdampf* stattfinde, geliefert²⁾. Er verdichtete den Dampf einer Locomotive über einem metallischen Drahtnetz, durch welches freie Elektricität abgeleitet werden sollte, und fand die hinter dem Netz auftretende Wolke positiv geladen.

L. Sohncke³⁾ suchte auf experimentellem Wege die Frage zu beantworten, ob die von einer elektrisirten Flüssigkeit aufsteigenden *Dämpfe* Elektricität mit sich nehmen, was F. Exner behauptet und zur Grundlage einer *Theorie der atmosphärischen Elektricität* gemacht hat⁴⁾, während nach den sorgfältigen Untersuchungen von L. J. Blake⁵⁾ eine Mitnahme von *Elektricität beim Verdunsten einer Flüssigkeit* nicht stattfinden soll. Sohncke hat die Versuche von Exner wiederholt und erweitert und ist zu dem Urtheil gelangt, daß die fragliche Mitnahme von Elektricität bisher durchaus nicht nachweisbar ist.

Ueber die *Convection der Elektricität durch Verdampfen* liegen auch von E. Lecher⁶⁾ Untersuchungen vor. Exner be-

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 372. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1886, 243 (Palmieri, Kalischer); f. 1887, 272 (Magrini). — ³⁾ Ann. Phys. [2] 34, 925. —

⁴⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 419; 97, 277. — ⁵⁾ JB. f. 1882, 137. f. 1883, 191. — ⁶⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 103.

e sich zum Nachweise der Seiner Theorie der atmosphärischen Elektrizität¹⁾ zu Grunde liegenden Thatsache zweier Methoden. Die erste zeigt, daß eine elektrisirte Flüssigkeit rascher verdampt als eine nicht elektrisirte, und zwar wird der Nachweis durch die Volumabnahme der Flüssigkeit mit Hülfe eines horizontal-Monometers geführt; die Oberfläche sinkt rascher, wenn sie elektrisirt wird. Die zweite Methode Exner's misst die Elektrisirung des aufsteigenden Dampfes. Lecher bestätigte nun durch Versuche, auf die wir nicht näher eingehen wollen, zu denselben Resultaten wie Exner, hat jedoch die Verzeugung gewonnen, daß nur die zweite der erwähnten Methoden Beweiskraft habe.

F. Exner's²⁾ *Theorie der atmosphärischen Elektrizität* erklärt die Thatsache, daß die Oberfläche der Erde eine bedeutende positive Ladung besitzt, und das aus Beobachtungen im Luftballon hervorgegangene Resultat, daß sich auch noch negative Ladungen in der Atmosphäre finden, mit Hülfe einer Hypothese, nach welcher die letzteren Ladungen an den Wasserdampf der Luft gebunden sind und durch den Proceß des Verdampfens von der Erdoberfläche nach oben geführt werden, und welche gestützt wird durch den Nachweis, daß stets das größte Potentialgefälle an der Oberfläche in der Richtung der Normalen mit dem kleinsten Wassergehalt in der Luft zusammenfällt und umgekehrt. Die von Exner angestellten Messungen über die Abhängigkeit der atmosphärischen Elektrizität vom Wassergehalt der Luft enthalten sich unserer Berichterstattung.

Derselbe hat Seine transportablen Apparate zur Beobachtung der *atmosphärischen Elektrizität* beschrieben³⁾.

B. Kolbe⁴⁾ hat eine neue Form für ein *Demonstrations-Elktroskop* angegeben.

G. Guglielmo⁵⁾ giebt eine Abänderung des *Quadrantelektroskops* an. — Eine neue Art von *Elektrometern* hat Wright con-

¹⁾ Vgl. das folgende Referat. — ²⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 419; 277. — ³⁾ Dasselbst 95, 1084. — ⁴⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 531. — ⁵⁾ Dasselbst, S. 367.

struirt¹⁾. G. Jaumann's²⁾ Schutzring-*Elektrometer* stellt eine Vervollkommenung des absoluten Elektrometers von Thomson dar.

A. Voller³⁾ schlägt zur Messung hoher Potentiale ein *Quadrantelektrometer* vor, dessen Nadel dem Einflusse eines kräftigen magnetischen Feldes von veränderlicher Stärke unterworfen ist.

W. Michelson⁴⁾ erläutert das Princip eines *Elektroaräometers* genannten Apparates, der zur Demonstration der für Condensatoren und Elektrometer geltenden Gesetze und vielleicht auch zur Messung von grossen Potentialen dienen kann. Wenn man die innere Fläche eines Glasaräometers leitend macht, z. B. versilbert, so wird beim Eintauchen in eine leitende Flüssigkeit ein Condensator gebildet, und wenn man die Flüssigkeit in die innere Belegung des Aräometers zu verschiedenen Potentialen ladet, entsteht eine Anziehungskraft zwischen den geladenen Körpern, welche das Aräometer tiefer in die Flüssigkeit eintaucht. Die Kraft sowohl als die Senkung ist dem Quadrate der Potentialdifferenz proportional, wenigstens ist für nicht sehr grosse Senkungen diese Forderung der Theorie auch praktisch erfüllt.

F. Braun⁵⁾ construirte ein bequemes und einfaches *Spiegelgalvanometer*, das im Wesentlichen ein Solenoidgalvanometer ist, bei welchem ein Magnet in eine vom Strome durchflossene Spirale gezogen wird. Braun benutzt einen kleinen leichten Hufeisenmagneten mit nach unten gerichteten, in Spiralen eintauchenden Schenkeln, der an einer Art Wagebalken befestigt und durch ein Gegengewicht, welches gleichzeitig zur Dämpfung der Schwankungen dient, balancirt ist. Die Drehung des horizontalen Arms wird mittelst eines versilberten Hohlspiegels, einer Scala und einer Lupe von zwei- bis vierfacher Vergrößerung bestimmt. Der Apparat giebt bei 43 S.-E. Rollenwiderstand, für 0,000035 Ampere einen Scalentheil Ablenkung.

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 367. — ²⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 6. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 34, 286; Diugl. pol. J. 269, 250. — ⁴⁾ Ann. Phys. 34, 1038. — ⁵⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 122.

R. Börnstein¹⁾ hat eine neue Form des *Elektrodynamometers* angegeben, für welches die Tangente des Ausschlagswinkels der ersten Potenz der Stromstärke proportional ist.

C. H. Wolff²⁾ beschreibt eine neue Form des *Knallgas-Voltameters* zur Messung von Stromstärken, welches besonders für elektrolytische Arbeiten empfohlen wird.

W. N. Shaw³⁾ hat die Verwendbarkeit verschiedener Silberlösungen im Silbervoltameter und verschiedener Elektrodenanordnungen im Kupfervoltameter einer Prüfung unterworfen. Er empfiehlt für *Strommessungen mit dem Silbervoltameter* Lösungen von Silbernitrat von 15 Proc. Gehalt. Im *Kupfervoltameter* erhält man die sichersten Resultate, wenn man als Kathoden Kupferdrähte von etwa 15 cm Länge und 1 mm Durchmesser verwendet, welche man auch zu mehreren (1 bis 16) in etwa 2 Zoll Abstand in horizontaler Lage, wegen der Aenderung der Concentration der Lösung, anordnet. Aus verschiedenen Versuchen ergab sich das Äquivalent des Silbers für Ströme von der Dichtigkeit 0,025 bis 0,124 beziehungsweise 3,3945- bis 3,4040 mal so groß als das des Kupfers. Im Mittel ist dieses Verhältniß 3,39888 und das Atomgewicht des Kupfers 63,333, wenn dasjenige des Silbers 107,66 ist.

Th. Gray⁴⁾ theilte in einer Abhandlung über die Anwendung der *Elektrolyse von Kupfersalzen zur Messung elektrischer Ströme* mit, daß die von ihm benutzten Lösungen von gewöhnlichem Kupfervitriol in Wasserleitungswasser, welche 1 Proc. freie Schwefelsäure enthielten und das spec. Gewicht 1,18 besaßen, ebenso gute Resultate lieferten, wie Lösungen von reinem Kupfervitriol in destillirtem Wasser. — Er studirte ausführlich den Einfluß der Temperatur und der Plattengröße auf das Kupfervoltameter.

J. Popper⁵⁾ gab eine neue Form für das *Daniell-Normal-Element* an.

Papst's *Element*⁶⁾ (patentirt) enthält als Elektroden eine

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 398. — ²⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1888, 296. —

³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 489. — ⁴⁾ Phil. Mag. [5] 25, 179. — ⁵⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 265. — ⁶⁾ Dasselbst, S. 266.

mit Eisenoxyd präparirte Kohlenplatte und einen Eisenkolben in Eisenchloridlösung, in welcher neben 8 Proc. Salz $\frac{1}{4}$ Proc. Borsäure und 4 Proc. Zinnchlorid gelöst sind. Auch Elektroden aus Kohle und Zinn können in Eisenchloridlösung angewendet werden; diese muß dann 10 Proc. Salz und $\frac{1}{4}$ Proc. Borsäure enthalten. Die durch den Gebrauch sich reducirende Flüssigkeit wird durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydirt. Die elektromotorische Kraft beträgt 1 bis 1.2 Volt.

Das *Element* von C. M. Newton¹⁾ besteht aus Zink- und Eisenplatten in Kalilauge. Die Eisenplatten sind mit Blei umhüllt. Bei Stromschluß bildet sich Zinkoxydkali, das in Lösung geht, und das Bleioxyd wird reducirt; das Eisen wird nicht angegriffen. Die anfängliche elektromotorische Kraft des Elements beträgt 0,69 Volt, wovon es nach 130stündiger Arbeit noch 0,61 Volt besitzt.

W. Case²⁾ giebt eine *Kohle-Platin-Chlorsäurekette* an. Die negative Platinplatte befindet sich in einem weiten Glase, das in einer engen Thonzelle die positive Kohlenplatte in Kohlenwasserstoffklein. Das Ganze ist mit Schwefelsäure zu füllen, worauf in einen Thoncyliner langsam chlorsaures Kali gebracht wird. Die Kette ist im Dunkeln aufzubewahren, weil sonst das sich bildende Chlorperoxyd Explosionen veranlassen kann.

P. H. Ledeboer³⁾ verglich die Leistungsfähigkeit verschiedener *primärer Ketten*; die Untersuchung bezweckt wesentlich, über die technische Verwendbarkeit, z. B. zu Beleuchtungszwecken, Aufschluß zu geben.

L. von Orth⁴⁾ hat eine vergleichende Untersuchung über die verschiedenen Methoden, die *Constanten galvanischer Batterien* während der Arbeitsleistung zu bestimmen, angestellt und eine neue, diesem Zweck dienende Methode angegeben, welche insbesondere wesentlich technische Bedeutung hat.

R. Blondlot und E. Bichat⁵⁾ legen gegen die Behauptung

¹⁾ Dingl. pol. J. (Ausz.) 270, 479; Ann. Phys. Beibl. 12, 206. — ²⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 120. — ³⁾ Dasselbst, S. 486. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 266. — ⁵⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 98.

Ostwald's¹⁾, daß Ihre Methode zur *Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Elektrolyten* zwar principiell richtig, aber nicht genügend empfindlich sei, Verwahrung ein, constatiren aber, daß die Ostwald'sche Beobachtungsmethode leichter zu handhaben und nicht unerheblich genauer ist.

F. Exner und J. Tuma²⁾ wenden Sich in Studien zur *chemischen Theorie des galvanischen Elementes* gegen die in letzter Zeit vielfach in Anwendung gekommene Anwendung von Quecksilber-Tropfelektroden, welche in eine Flüssigkeit tauchen, zur Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen dieser Flüssigkeit und einer in derselben befindlichen Metallplatte. Sie weisen nach, daß bei der Verfahrungsweise von Ostwald³⁾, Moser⁴⁾ und Miesler⁵⁾ die durch die Reaction der Flüssigkeit auf das abtropfende Quecksilber entstehende Potentialdifferenz in Folge irthümlicher Anwendung eines von Helmholtz ausgesprochenen Satzes vernachlässigt wurde, was zur Folge hatte, daß nicht nur die absoluten Werthe um beinahe ein Daniell falsch bestimmt wurden, sondern daß in vielen Fällen selbst die Richtung der elektromotorischen Kräfte in entgegengesetztem Sinne erscheint. Da Moser und Miesler (l. c.) nicht elektrometrisch, sondern galvanometrisch durch Compensation gemessen haben, tritt bei Ihren Resultaten noch der weitere Fehler der galvanischen Polarisation der Tropfelektroden in den Flüssigkeiten hinzu, der gleichfalls eine beträchtliche GröÙe erreichen kann. Auch die Methode von Bichat und Blondlot zur Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten unter einander und zwischen Flüssigkeiten und Quecksilber, welche im Wesentlichen darin besteht, daß man aus der Flüssigkeit und dem Quecksilber ein Capillarelektrometer construirt und das Potential aufsucht, welches dem Meniscus mitgetheilt werden muß, damit ein Maximum der Oberflächenspannung desselben eintrete, wird als inexact erklärt. — Im zweiten Abschnitt der Abhandlung wird eine Anwendung der Tropfelektroden beschrieben, welche von den oben angedeuteten

¹⁾ JB. f. 1887, 285. — ²⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 917; Monatsh. Chem. 9, 909. — ³⁾ JB. f. 1887, 285. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 286. — ⁵⁾ Dasselbst.

Fehlerquellen frei ist. Die Flüssigkeit wird durch eine feine Schnur mit einem aus Filtrirpapier gefertigten, isolirten Cylinder, welcher mit derselben Flüssigkeit getränkt ist, verbunden; über dem Cylinder wird die Tropfelektrode so aufgestellt, daß aus der Spitze ausfließende Quecksilberstrahl innerhalb des Cylinders zerstäubt. Leitet man nun dieses Quecksilber an einem Elektrometer ab, so wird dasselbe bis zu jenem Potential geladen, welches an der Zerstäubungsstelle herrscht und gleich dem des Flüssigkeitscylinders ist. Die Metallplatte in dem Flüssigkeitsgefäß wird bei den Messungen zur Erde abgeleitet. Aus den Tabellen, welche die Beobachtungen am Elektrometer darstellen, geht zunächst hervor, daß sich Metalle gegen die zu Untersuchung gezogenen Flüssigkeiten durchweg negativ laden. Eine Ausnahme scheinen nur Kohle und Platin in concentrirter Salpetersäure zu machen, in welcher sie sich bis zu 0,46 Da positiv laden, was auf die Bildung von Untersalpetersäure zurückgeführt wird. Ferner geben die Metalle in den Säuren ungefähr dieselben Potentialdifferenzen, wie in den Salzen mit der gleichen Säure, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, in welcher die Mittelwerthe der Messungen an Salzlösungen mit den entsprechenden Messungen an Säuren aufgeführt sind.

	Sulfate	H ₂ SO ₄ normal	Chloride	HCl normal	Nitrate	HNO ₃ normal
Cu	— 0,406	— 0,39	— 0,56	— 0,52	— 0,377	— 0,35
Fe	— 0,877	— 0,80	— 0,866	— 0,85	— 0,764	— 0,75
Zn	— 1,275	— 1,34	— 1,340	— 1,39	— 1,220	— 1,33

Um das Potentialgefälle in einem Daniell-Element zu bestimmen, wurde in das Gefäß mit der Kupfervitriollösung und der Kupferplatte ein Diaphragma mit Zinkvitriollösung gestellt und dieses durch ein Capillarrohr mit einem zweiten Gefäße, in welchem sich das Zink in der Lösung seines Sulfats befand, verbunden. War nun das Element geschlossen und wurden die Metalle zur Erde abgeleitet, so mußte die Differenz zwischen dem Potential, welches dem Zinksulfat im Diaphragma und jenem, das demselben

dem anderen Gefäße zukam, gleich einem Daniell sein. Letzteres Potential wurde gleich 1,314, ersteres gleich 0,313 gefunden, daraus die Differenz gleich 1,001 D. folgt. Durch ein ähnliches Verfahren wurden die Constanten einiger anderer *Elemente* abgeleitet, wie auch das Potentialgefälle in Voltametern bestimmt. Es ergab sich für das Grove-Element $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,346 \text{ D.}$, $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4 = -0,375 \text{ D.}$, E. K. = 1,721 D.; für das Smee-Element $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,38 \text{ D.}$, $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,64 \text{ D.}$, E. K. = 0,74 D.; für das Jodelement $\text{Mg}/\text{J}/\text{Pt}$ im offenen Zustande $\text{J} = 1,66 \text{ D.}$, $\text{Pt}/\text{J} = 0$; für das Knallgasvoltameter bei dem Ueberschusse von zwei Daniell: $\text{Pt}_o/\text{H}_2\text{SO}_4 = -0,92 \text{ D.}$, $\text{Pt}_k/\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,72 \text{ D.}$, Gesamtpolarisation 1,64 D.; für das Zinkvoltameter $\text{ZnSO}_4 = \pm 1,30 \text{ D.}$, Gesamtpolarisation 0; für das Kupfervoltameter $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 = \pm 0,358 \text{ D.}$, Gesamtpolarisation 0. — Am Schlusse der Abhandlung wird eine Anwendung der Methode auf den *Volta'schen Fundamentalversuch* beschrieben. Cylinder aus verschiedenen Metallen wurden in gut gereinigtem Zustande in die Tropfelektrode gebracht und zur Erde abgeleitet; das Elektrometer zeigte dann die *Potentialdifferenzen* Quecksilber/Metall an. Aus der folgenden Tabelle ergibt sich, dass die Potentialdifferenzen vollständig parallel gehen mit denjenigen, welche Wasser nach älteren Versuchen mit den betreffenden Metallen aufweist, woraus man schliessen müßte, dass die Metalle im blank geputzten Zustande mit einer aus der Luft gebildeten Flüssigkeitsschicht bedeckt sind.

Cylinder	V. in Daniell	Metall/Wasser
...	+ 2,47	+ 2,64
...	+ 1,38	+ 1,62
...	+ 1,03	+ 1,11
...	+ 0,98	zuerst über 1 D., geht zurück auf 0,836
...	+ 0,72	+ 0,75
...	+ 0,67	+ 0,71
...	+ 0,56	+ 0,63
...	+ 0,33	+ 0,80
...	+ 0,18	+ 0,12
...	+ 0,05	0,00
...	- 0,05	- 0,02
...	0,00	+ 0,02

Auch H. Pellat¹⁾ macht darauf aufmerksam, daß Mose und Miesler (l. c., S. 349) irrtümlich das Potential zwischen der Flüssigkeit und der Quecksilberelektrode zu messen glaubten, daß aber die Messung der *elektromotorischen Kraft* eines Elementes wie des Daniell'schen richtig erhalten worden sei, weil die vernachlässigten Potentialdifferenzen Zn/Hg und Hg/Cu sich zu Zn/Cu addiren.

W. Wolff²⁾ hat Messungen *elektromotorischer Kraft* von Ketten Zn/ZnSO₄/Cu, Zn/ZnCl₂/Cu, Zn/ZnSO₄/Fe, Zn/ZnCl₂/Fe, Zn/ZnSO₄/Pb, Zn/ZnSO₄/Ag u. s. w. angestellt.

C. Heim³⁾ untersuchte die *Verwendbarkeit des Magnesium für Primärelemente*, indem Er solche Elemente einerseits nach dem Typus der Bunsen'schen, mit Licht- oder Gaskohle in Salpetersäurelösungen oder Chromsäuremischungen, andererseits nach dem Typus Leclanché, mit Braunsteinelektroden, herstellte und Magnesium in Lösungen von Schwefelsäure, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Kochsalz anwendete. Er fand ein Element vom Typus Bunsen, Lichtkohle in 68 procentiger Salpetersäure, Magnesium in Magnesiumchloridlösung (21,3 procentig), welches 2,910 Volt *elektromotorische Kraft* besitzt, für Laboratoriumszwecke brauchbar; während ein anderes vom Typus Leclanché ebenfalls mit Magnesiumchloridlösung für Elektrotherapie empfohlen wird. Der Magnesiumverbrauch soll nicht bedeutend sein, die Constanz nicht erheblich hinter der der gewöhnlichen Bunsen- und Leclanché-Elemente zurückstehen.

C. Cattaneo⁴⁾ untersuchte die Aenderung der *elektromotorischen Kraft* des Daniell-Elementes, wenn in demselben als Anoden Zinkamalgame von wachsendem Gehalt an Zink angewendet wurden. Betrug die Zinkmenge nur $\frac{1}{100\,000}$ der Quecksilbermenge, so wurde keine dauernde elektromotorische Kraft erhalten. Mit wachsendem Zinkgehalt stieg die elektromotorische Kraft erst sehr schnell, später langsamer, und zwar von 0,6871 Volt beim Verhältniß 0,002 g Zink auf 100 g Quecksilber bis 0,9755 Volt bei 10 g : 100 g.

¹⁾ Journ. de Phys. [2] 7, 557. — ²⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 700.

³⁾ Daselbst, S. 206. — ⁴⁾ Daselbst, S. 374.

S. Lindeck ¹⁾ studirte das *elektromotorische Verhalten von Amalgamen*, welche aus sorgfältig gereinigtem Quecksilber und möglichst reinen Metallen dargestellt wurden. Die Versuche, welche sich auf Zinkamalgame, Cadmium-, Zinn-, Blei- und Silberamalgame von 0,1 bis circa 2 Proc. Gehalt an Metall betreffen, führten zu dem Resultat, daß ein Metall durch Amalgamirung entweder seine Stellung gar nicht oder nach der negativen Seite der galvanischen Spannungsreihe hin ändert. Je elektropositiver ein Metall ist, desto mehr vermag eine geringe Menge desselben, in einem großen Ueberschuß von Quecksilber vertheilt, die Stellung des letzteren in der galvanischen Spannungsreihe nach der positiven Seite hin zu verändern. Bei weiterem Zusatz von Metall dagegen ändert sich das elektromotorische Verhalten des Amalgams nicht mehr wesentlich und ist annähernd das gleiche, wie das des amalgamirten Metalls. Silberamalgam scheint sich wie reines Quecksilber zu verhalten. — Für die Untersuchung verwendete Er zwei mit einander communicirende Glasgefäße, deren eines einen amalgamirten Zinkstab enthielt, während in das andere das Amalgam und ein in dasselbe tauchender Platindraht eingeführt wurde; als Flüssigkeit diente säurefreie, concentrirte Zinkvitriollösung. Die Potentialdifferenzen wurden mit Hülfe eines Lippmann'schen Capillarelektrometers gemessen.

G. Gore ²⁾ stellte aus unamalgamirtem *Magnesium* und *Platin* in destillirtem Wasser ein galvanisches Element her, compensirte dasselbe mit Hülfe eines empfindlichen Galvanometers und fügte dann geringe Mengen im Dunkeln dargestellten *Chlorwassers* hinzu, um zu sehen, wie klein die zuzusetzende Menge sein durfte, um die *elektromotorische Kraft* des Elementes plötzlich zu ändern. Er fand äußerst kleine Werthe; 1 Thl. Chlor auf 17 000 Millionen Theile Wasser brachte schon den Potentialsprung hervor. In ähnlicher Weise untersuchte Er sodann den Einfluß verschiedener Substanzen auf Magnesium-Platin-Elemente mit destillirtem Wasser in zwei Arbeiten über

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 311. — ²⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 151; Chem. News 57, 184.

das *Minimum der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes*¹⁾ und fand, daß der Potentialsprung durch 1 Thl. *Chlorkalium* auf 3875 bis 4650 Thle. Wasser bei 18°. 1 Thl. *Kaliumchlorat* auf 4920 bis 5470 Thle. Wasser bei 18°, 1 Thl. *Salzsäure* auf 516,666 Thle. Wasser bei 17° hervorgebracht wird. Ferner wurden die entsprechenden Verdünnungszahlen bestimmt für Elemente mit Zink- statt Magnesiumelektroden; bei diesen wurde auch die Einwirkung von Brom und Jod und verschiedener Salze untersucht. Im Allgemeinen ergab sich, daß von den Sauerstoffsalzen die größten Mengen nöthig waren, geringere bei den Haloidsalzen, die kleinsten bei den Halogenen²⁾. Die Minima liegen für

Jod, zwischen	1 : 3 100 000	und	1 : 3 521 000
Brom, „	1 : 77 500 000	„	1 : 84 545 000
Chlor, „	1 : 1 264 000 000	„	1 : 1 300 000 000

aus welchen Werthen sich als wahrscheinlich ergibt, daß sie in Beziehung zum Atomgewicht der Elemente stehen. — In einer weiteren Abhandlung³⁾ werden Fortsetzungen der besprochenen Beobachtungen mitgetheilt, welche sich auf die Effecte bei Elektroden aus anderen Metallen und auf die Abhängigkeit der Resultate von der Empfindlichkeit des Galvanometers beziehen. Als *Voltawage* bezeichnet Gore⁴⁾ zwei gegen einander geschaltete, genau gleiche Elemente Magnesium- oder Zink/destillirtes Wasser/Platin.

W. Kohlrausch⁵⁾ bespricht die Verwendung der *Accumulatoren* als Gebrauchselemente im Laboratorium.

Carrière's⁶⁾ *Accumulator mit Kohlenelektroden* besteht aus Kohlenplatten, welche mit Bleiglätte 1 bis 1¹/₂ mm dick bedeckt, unter Zwischenlegen von Cocosfasern zusammengebunden und in angesäuertem Wasser geladen werden.

A. Elsas⁷⁾ schließt aus Untersuchungen über die *Secundär-*

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 294, 296; Chem. News 57, 254; 58, 15. —

²⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 300; Chem. News 58, 3. — ³⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 368; Chem. News 58, 51. — ⁴⁾ Chem. News 58, 64. — ⁵⁾ Ann. Phys. [2] 34, 583. — ⁶⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 542. — ⁷⁾ Sitzungsber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturwissensch. zu Marburg v. 27. Jan. 1888, S. 30.

mente, dass in einem Voltameter, dessen Elektroden aus reinem, schachtem Blei bestehen und dessen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure ist, höchst wahrscheinlich die Bildung einer geringen Menge Bleisulfat entsteht und dass in den *Accumulatoren* nicht Schwefelsäure, sondern Bleisulfat als der Elektrolyt erscheint. Daß Bleisulfat etwas löslich ist und elektrolytisch werden kann, hat schon O. Lodge bemerkt; auch die Bildung von Bleisulfat in den *Accumulatoren* ist vielfach constatirt worden. Die Hauptstütze für Seine Ansicht findet Elsas jedoch in den thermodynamischen Untersuchungen von Tscheltzow¹⁾ und in dem von ihm gelieferten Nachweise, dass in dem Accumulator Bleisuperoxyd-Bleioxydkalilauge-Blei eine andere elektromotorische Kraft als in dem Accumulator von Planté auftritt, trotzdem in dem einen wie im anderen das Superoxyd reducirt und die Bleielektrode oxydirt wird. — In dem gewöhnlichen Accumulator geht dies an der Kathode abgeschiedene Blei zu der secundären Reaction $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$ und damit zur fortwährenden Erneuerung des Sulfats bei der Ladung Veranlassung, während die Anode sich zunächst zu Bleioxyd und dann weiter zu Bleisuperoxyd oxydirt. Nach den Untersuchungen von Tscheltzow würde dem Umwandlungsproceß in dieser zweiten Phase eine Gegenkraft des Accumulators von 0,96 Volt entsprechen. Daß dies thatsächlich der Fall ist, läßt sich zeigen, indem man ein Zinkplatten-Voltameter durch eine zur vollen Ladung nicht ausreichende elektromotorische Kraft ladet. Hat dagegen der elektrolysirende Strom eine hinreichend große elektromotorische Kraft, so springt die Gegenkraft ziemlich schnell auf den Werth von 2,2 Volt und wächst unter Umständen darüber hinaus, indem hauptsächlich eine Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure zwischen den Elektroden Pb und PbO₂ eintritt, wie zwischen Platinelektroden. Bei der Entladung muß man ebenfalls Bleisulfat als den Elektrolyten auffassen, um die Sulfatbildung an beiden Elektroden zu erklären, welchem Proceß die thatsächliche elektromotorische Kraft des Accumulators, 1,93 Volt, entspricht. —

¹⁾ JB. f. 1885, 201 f.

Nach dieser Theorie wirkt die Mennige im Accumulator von Faure hauptsächlich durch den Umstand, daß die für das Ladungselement erforderliche Schicht von Bleisulfat unabhängig von der Elektrolyse (durch die Reaction $\text{Pb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PbO}_2$) erzeugt wird. Auch die Verbesserung der Planté-Accumulatoren beim Gebrauch erklärt sich aus der fortschreitenden Sulfatbildung. — Auch die Mennige ist löslich und elektrolysisirbar, so daß man Mennige-Accumulatoren mit reinem Wasser, also ohne Schwefelsäure, construiren kann. Daß in diesem Element wirklich die Mennige (die als Bleisalz der hypothetischen Bleisäure, also als Pb_2PbO_3 aufgefaßt wird) elektrolysiert wird, läßt sich beweisen, indem man die Bleiplatten durch Kohlenelektroden ersetzt. — In Kalilauge und in Bleioxyd-Kalilösungen werden Bleiplatten nur unerheblich polarisirt, wenn nicht die Anode vorgängig eine Superoxydschicht erhalten hat, beispielsweise durch Ladung in verdünnter Schwefelsäure.

G. Meyer¹⁾ gelangte in einer ausführlichen Untersuchung über die *thermische Veränderlichkeit des Daniell'schen Elementes und des Accumulators* zu dem Resultat, daß das Daniell'sche Schwefelsäureelement eine mit der Temperatur wachsende elektromotorische Kraft besitzt, also nach dem bekannten Helmholtz'schen Satz²⁾ auf Kosten seines eigenen Wärmehaltes arbeitet. Der Werth des Temperaturcoefficienten ändert sich mit der Concentration der benutzten Flüssigkeiten; er wächst mit zunehmender Concentration der Schwefelsäurelösung, erreicht bei 30 Proc. ein Maximum und nimmt weiterhin wieder ab. Eine Verdünnung der Kupfersulfatlösung bewirkt stets eine Abnahme des Temperaturcoefficienten. Das Zinksulfatelement hat eine mit wachsender Temperatur abnehmende elektromotorische Kraft, setzt also nicht alle chemische Wärme in Stromarbeit um; eine Verdünnung der Zinksulfatlösung bewirkt, daß der negative Temperaturcoefficient durch Null hindurch zu positiven Werthen übergeht. Eine Verdünnung der Kupfersulfatlösung bewirkt auch hier stets eine Abnahme des Temperaturcoefficienten. — Der Schwefelsäure-Accumulator

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 265. — ²⁾ JB. f. 1882, 134 ff.

zeigte keine thermische Veränderlichkeit; ob die elektromotorische Kraft desselben in ähnlicher Weise von der Concentration der Säure abhängt, wie die des Daniell'schen Elementes, wird später untersucht werden.

Eine Notiz von J. Farkas¹⁾ über *Beziehungen zwischen thermischer und elektrischer Energie* legt eine mathematische Folgerung aus der Differentialgleichung der Entropie dar.

A. Gockel's²⁾ Bemerkungen zu einer Abhandlung von P. Duhem³⁾, die *Peltier'sche Wirkung in einer galvanischen Kette* betreffend, sind polemischer Natur⁴⁾.

H. Jahn⁵⁾ hat eine Reihe von Messungen über die an der Grenzfläche heterogener Leiter auftretenden localen Wärmerscheinungen ausgeführt und zunächst die Größe des *Peltier-Effektes* für einige Metallcombinationen in der Weise bestimmt, als die Joule'sche Wärme aus der Stromintensität in dem Leiterkreise berechnet und die thatsächlich in diesem entwickelte Wärme mit Hülfe des Eiscalorimeters gemessen wurde, so daß sich der Werth für die Peltier-Wärme als die Differenz dieser Größen darstellte. Nach diesen Versuchen entwickelt die Einheit der Stromintensität, welche vom Kupfer zu den in der nachfolgenden Reihe angeführten Metallen fließt, während einer Stunde die Wärmemengen: Silber — 0,413 Cal., Eisen — 3,163 Cal., Platin + 0,320 Cal., Zink — 0,585 Cal., Cadmium — 0,616 Cal., Nickel + 4,362 Cal. Diese Zahlen weichen von denjenigen anderer Beobachter bedeutend ab; stimmen indessen ziemlich gut überein mit den aus der thermoëlektromotorischen Kraft der Combinationen berechneten Wärmemengen. — Weitere Versuche über die Peltier'sche Wärme an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Elektrolyten bestätigten zunächst die bekannte Erscheinung, daß der Abkühlung der Kathode im Allgemeinen eine Erwärmung der Anode gegenübersteht. Nur bei Cadmiumsulfat und Silbernitrat erwärmt sich die Kathode, während die

¹⁾ Zentr. phys. Chem. 2, 143. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 33, 710. — ³⁾ JB. 1887, 288. — ⁴⁾ Vgl. A. Gockel, JB. f. 1885, 241. — ⁵⁾ Ann. Phys. [2] 35, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 546.

Anode sich abkühlt. Die localen Wärmezunahmen bei der Elektrolyse der Salzlösungen zwischen Elektroden aus den in den Salzen enthaltenen Metallen wurden wieder zugleich mit der Stromintensität calorimetrisch gemessen, und aus der Differenz der Wärmemengen an den Elektroden und der Stromintensität von der Stromstärke Eins die Peltier'sche Wärme berechnet. Dabei diente als Einheit diejenige Stromintensität, welche in einer Stunde ein in Milligrammen ausgedrücktes Atomgewicht Kupfer abscheidet. Die gefundenen Werthe sind: $\text{Cu/CuSO}_4 + 1,37 \text{ Cal.}$, $\text{Cu/Cu(NO}_3)_2 + 0,35 \text{ Cal.}$, $\text{Zn/ZnSO}_4 + 2,14 \text{ Cal.}$, $\text{Cd/CdSO}_4 - 4,29 \text{ Cal.}$, $\text{Ag/AgNO}_3 - 7,53 \text{ Cal.}$ für die Peltier-Wärme an der Anode. — Des Weiteren wurde die gesammte entwickelte Wärmemenge einiger galvanischer Elemente bestimmt und gleichzeitig ihre elektromotorische Kraft gemessen, um daraus die Stromwärme zu berechnen. Die Differenz zwischen beiden Wärmemengen, welche sich in der ersten und zweiten Columne der nachfolgenden Zusammenstellung finden, stellt genügend genau den aus den Werthen für jede Elektrode berechneten Peltier-Effect dar; unter III. sind die aus der Differenz der Gesamtwärme und der Peltier'schen Wärme abgeleiteten Stromwärmen verzeichnet, Alles bezogen auf die von Jahn adoptirte Stromeinheit.

	I.	II.	III.
$\text{Cd/CdSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{Cu}$	30,58 Cal.	31,04 Cal.	—
$\text{Cu/Cu(NO}_3)_2/\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Ag}_3$.	30,5 "	20,96 "	21,5 Cal.
$\text{Cu/CuSO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2$. . .	29,72 "	19,12 "	20,72 "
$\text{Zn/ZnSO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2$. . .	78,34 "	69,25 "	69,07 "
$\text{Cd/CdSO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2$. . .	59,05 "	51,95 "	51,44 "
$\text{Zn/ZnCl}_2/\text{Ag}_2\text{Cl}_2/\text{Ag}_3$. . .	48,99 "	46,56 "	46,03 "

Aus der Gesammtheit der vorliegenden Beobachtungen wird schließlichs gefolgert, daß die secundären, von den galvanischen Elementen entwickelten Wärmemengen an den Berührungsstellen zwischen Metall und Flüssigkeit localisirt und demnach wirklich als eine Art Peltier-Effect aufzufassen sind.

A. Battelli ¹⁾ hat in Fortsetzung früherer thermoëlektrischer Untersuchungen ²⁾ das *thermoëlektrische Verhalten von Legirungen*

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 269. — ²⁾ JB. f. 1887, 293.

studirt. Zur Untersuchung kamen Legirungen von Sn und Bi, Bi und Pb, Bi und Cd, Cd und Pb, Cd und Zn, Sn und Zn, Cu und Sn, Cu und Zn, Cu und Cd, Cu und Bi, Cu und Al, Al und Zn, Fe und Sn, Ni und Cu, Ni und Sn, Ag und Sn, Ag und Bi, Zn und Sn, im Ganzen von 32 Legirungen. Es wurde die thermoëlektrische Stellung in Beziehung auf Blei bestimmt und fand sich, daß die thermoëlektrische Kraft der Legirung gegen Blei meist derjenigen der einen Componente näher lag, als nach der Zusammensetzung erwartet werden mußte, sowie daß sie in einzelnen Fällen sogar die Kraft der Componente gegen Blei übertraf.

J. Monckmann¹⁾ berichtete über *thermoëlektrische Untersuchungen*, die Einwirkung occludirten Gases auf die thermoëlektrischen Eigenschaften der *Metalle* und das thermoëlektrische Verhalten von *Graphit* und *Kohle* betreffend. Wurde eine Hälfte eines U-förmig gebogenen Platindrahtes in verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoff beladen, getrocknet und dann mit einer kleinen Flamme an einzelnen Stellen erwärmt, so ging ein Thermostrom in der Richtung von dem freien zu dem mit Wasserstoff beladenen Theil des Drahtes, der am stärksten war, wenn an der Trennungsstelle der beiden Theile erwärmt wurde. — Palladiumdraht zeigte die Wirkung in bedeutend stärkerem Grade. — Kohlen für Bogenlampen wurden zunächst untersucht, indem ein Stab erhitzt und mit einem kalten in Contact gebracht wurde; der Strom ging immer vom kalten zum warmen Stabe, bis zu 200°. Darauf wurden dieselben Kohlen als Elektroden in Schwefelsäure benutzt und sorgfältig getrocknet; wurde dann einer erwärmt und mit dem anderen in Contact gebracht wie vorhin, so ging ein Thermostrom vom Wasserstoff zum Sauerstoff durch die Erwärmungsstelle. Nach der Zersetzung von Salzsäure gaben dieselben Kohlenstäbe einen Thermostrom in der Richtung vom Wasserstoff zum Chlor. — Sowohl die metallischen Drähte als die Kohlenstäbe erhöhten ihren Leitungswiderstand etwas, wenn sie mit Wasserstoff beladen wurden. — Kupfer und Eisen, die Wasser-

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 220.

stoff absorbiren, und Silber, das Sauerstoff occludirt, zeigten keine Aenderung der thermoëlektrischen Eigenschaften. — Beim Contact von heißer und kalter Kohle ging unter 250° der Thermostrom von kalt zu heiß; bei dieser Temperatur kehrt die Stromrichtung um.

Von H. Tomlinson¹⁾ liegen Mittheilungen vor über eine Einwirkung auf die *thermoëlektrischen Eigenschaften des Eisens*, welches bis zur Rothgluth erhitzt und gleichzeitig einem Druck oder einer Spannung unterworfen wird²⁾.

Derselbe³⁾ untersuchte ferner die *Wirkung der Magnetisirung auf die thermoëlektrischen* und sonstigen physikalischen *Eigenschaften des Wismuths*.

G. P. Grimaldi⁴⁾ studirte den *Einfluss des Magnetismus auf die thermoëlektrischen Eigenschaften des Wismuths* ausführlicher, indem Er Thermoëlemente aus einem Wismuthcylinder und an dessen Enden angelötheten Kupferdrähten herstellte, durch schmelzendes Eis und einen constant fließenden Wasserstrom die Löthstellen auf constanten Temperaturen erhielt, und die Aenderung des mittelst einer Spiegelboussole beobachteten Thermostromes durch einen starken Ruhmkorff'schen Magneten verfolgte, wobei sich das Element in äquatorialer Lage befand. Es fand sich, daß in dem starken magnetischen Felde eine Schwächung der thermoëlektrischen Kraft eintrat, wenn käufliches Wismuth verwendet wurde, während bei reinem Wismuth im Gegentheil eine Verstärkung erfolgte. Die Größe der Aenderung variierte von Element zu Element und änderte sich sowohl mit der Richtung des Stromes als auch mit der Lage des Elementes im Magnetfelde. Bei axialer Lage zwischen flachen Polen hatten die Wirkungen auf Elemente von käuflichem und reinem Wismuth gleiche Richtung; dagegen war der absolute Betrag derselben geringer als bei äquatorialer Lage. Die thermoëlektrische Kraft des Wismuths erfährt hiernach im Magnetfelde Einwirkungen

¹⁾ Phil. Mag. [5] 25, 45. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1887, 331. — ³⁾ Phil. Mag. [5] 25, 285; Chem. News 57, 49. — ⁴⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 68. — ⁵⁾ JB. f. 1887, 294.

gleiche den von Righi¹⁾ und Goldhammer²⁾ bezüglich der Widerstandsänderungen des Wismuths constatirten, vollkommen analog sind. So lange die Kraft des Magneten nicht den 100fachen Betrag der horizontalen Componente des Erdmagnetismus übertraf, zeigte sich kaum eine Einwirkung auf die Thermolemente; diese stieg erst rasch und wuchs später proportional der Magnetkraft, wenn diese von 5000 bis 10000 steigert wurde. Aehnlich verhält es sich nach Righi mit der Wirkung auf den Widerstand.

W. Skobelzyn und D. Zinserling³⁾ haben Messungen über GröÙe der *Peltier'schen Wirkung* an Kupfer-Eisen-Elementen Temperaturen zwischen 0 und 100° C. angestellt und gefunden, dass dieselbe mit wachsender Temperatur abnimmt, wie es die bekannte Tait'sche Formel voraussagt.

A. Campbell⁴⁾ hat directe Messungen der *Peltier'schen Wirkung* an Elementen von Eisen-Cadmium, Zink-Eisen und Nickel-Neusilber angestellt und die thermoelektromotorische Kraft zweier Thermosäulen von Eisen-Zink und Eisen-Argentanzink gleicher Form und GröÙe mit der Peltier'schen Wirkung an ihnen verglichen.

Die Veröffentlichungen von J. Miesler⁵⁾ über die *elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen* und über die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente haben wir bereits besprochen⁶⁾.

C. R. A. Wright und C. Thompson⁷⁾ berichten in einer Abhandlung über die *Entwicklung schwacher Ströme durch rein physikalische Vorgänge* und die Oxydation von gewöhnlich nicht freiwillig oxydirenden Metallen unter dem Einfluss des Stromes, dass zwei sogenannte „Luftplatten“ (Platten, welche zugleich mit Luft und der elektrolytischen Flüssigkeit in Berührung stehen), die in einer flachen Schale mit verdünnter Schwefelsäure einem oxydirbaren Metall gegenüber gestellt werden, gegen

¹⁾ JB. f. 1884, 249. — ²⁾ JB. f. 1887, 295. — ³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 1887, 1888. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 402. — ⁵⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 642; 96, 133, 1321. — ⁶⁾ JB. f. 1887, 286, 287. — ⁷⁾ Lond. R. Soc. Proc. 43, 1887, 289.

dieses eine andere elektromotorische Kraft zeigen, als wenn jede Luftplatte allein angewendet wird. Diese Erscheinung und verwandte Phänomene wurden nach verschiedenen Richtungen näher untersucht.

Dieselben¹⁾ geben einen vorläufigen Bericht über Untersuchungen, die *Entstehung galvanischer Ströme bei der gegenseitigen Neutralisation von sauren und alkalischen Flüssigkeiten*. Sie untersuchten eine Reihe von Zellen, welche analog der pile oxygène von Becquerel zusammengesetzt sind, d. h. welche zwei Platin- oder andere nicht oxydirbare Platten in zwei in passender Weise mit einander verbundenen Gefäßen, von denen eins eine oxydirende, das andere eine reducirende Flüssigkeit enthält, eingetaucht werden. Solcher *Elemente*, welche Sauerstoff an der im Alkali befindlichen Platte entwickeln, sind mehrere studirt worden. Becquerel's Element mit concentrirter Salpetersäure; verdünnte Schwefelsäure, welche in Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat oder Kaliumferricyanid gelöst war; saure Lösungen von Eisenchlorid; mit Chlor gesättigte Salzsäure; verdünnte Schwefelsäure mit Bromlösung; wobei jedesmal eine starke Natronlauge als alkalische Flüssigkeit angewendet wurde. Ferner wurden solche Combinationen der Untersuchung unterworfen, welche an der in der Säure befindlichen Platte Wasserstoff abscheiden; diese enthielten als Säure schwach verdünnte Schwefelsäure, als alkalische Lösungen 1) concentrirte Natriumhyposulfitlösung mit Kalilauge, 2) eine Lösung von Pyrogallol in Natronlauge, 3) eine von Kupferchlorid in Ammoniak, 4) Eisenvitriol, gelöst in Chlorammonium und Ammoniak. Bei beiden Classen von Combinationen wurde das entwickelte Gas aufgefangen und gleichzeitig die Silbermenge bestimmt, welche in einem in den Stromkreis eingeschalteten Silbervoltameter abgeschieden wurde. Es erwies sich, daß die Gasmenge stets dem Silberniederschlag äquivalent war.

Dieselben²⁾ geben in einer neuen Arbeit über die *Entstehung galvanischer Ströme durch atmosphärische Oxydation* weitere

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 43, 489. — ²⁾ Dasselbst 44, 182.

Ausführungen über die im vorigen Jahresberichte besprochenen Versuche ¹⁾.

Th. Andrews ²⁾ hat Seine früheren Untersuchungen ³⁾ über *elektrochemische Wirkungen des magnetisirten Eisens* fortgesetzt und die elektromotorischen Kräfte beobachtet, welche auftreten, wenn ein magnetisirter und ein nicht magnetischer Eisenstab in dieselbe Flüssigkeit eintauchen. Die Methode war die früher schon angewendete. Bezüglich der neuen Beobachtungsergebnisse muß auf das Original verwiesen werden.

E. L. Nichols und W. S. Franklin ⁴⁾ haben in einer Arbeit über die *elektromotorische Kraft der Magnetisirung* weiche Eisen- und Stahl Elektroden, die in zwei mit einander verbundene Röhren mit solchen Flüssigkeiten, welche auf das Eisen chemisch reagieren können, eintauchten, untersucht, das eine Glas zwischen die Pole eines starken Elektromagneten gebracht und die hierbei auftretenden elektromotorischen Kräfte gemessen. Gewisse Versuche, die sie im Laufe der nach vielen Richtungen variirten Untersuchung anstellten, lassen darauf schließen, daß die gebildeten Eisenlösungen an der im Magnetfelde liegenden Elektrode durch die magnetische Anziehung concentrirt werden, daß also wesentlich *Concentrationsströme* entstehen. Auch dürften an den Elektroden zwischen Magnetpolen locale Ströme zwischen polaren und neutralen Stellen entstehen, welche eine Zerstörung der Passivität des Eisens im Magnetfelde bedingen.

F. Braun ⁵⁾ untersuchte die Ursachen einer elektromotorischen Kraft, welche beim An- und Abspannen von Spiralen aus einem magnetischen Metall, besonders stark bei Nickelspiralen, eintritt und nach Braun's Bezeichnung *Deformationsströme* hervorruft. Der fundamentale Versuch Braun's besteht in Folgendem. Winkelt man ein oder einige Meter *Nickeldraht* zu einer Spirale von etwa 25 mm Weite und verbindet die Enden mit einem Multiplicator großer Empfindlichkeit, so zeigt die Nadel beim Ausziehen der Spirale um 1 bis 2 cm einen Stromstoß in gewisser

¹⁾ JB. f. 1887, 289. — ²⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 152. — ³⁾ JB. f. 1887, 289. — ⁴⁾ Sil. Am. J. [3] 35, 290. — ⁵⁾ Berl. Akad. Ber. 1888, 895, 959.

Richtung an; läßt man dann nach vorheriger Beruhigung die Spirale wieder in die ursprüngliche Form zurückkehren, so entsteht ein gleich starker Stromimpuls nach der anderen Seite. Spannt man an und ab im Tempo der Nadelschwingungen, so läßt sich der Ausschlag in bekannter Weise vergrößern und leicht bis zu 50 Scalentheilen bringen. — Tordiren eines geraden Drahtes oder Auf- und Abwickeln einer Spule (also Bewegungen, wie sie beim Aufziehen oder dem freiwilligen Abrollen einer Uhrfeder entstehen) geben keinen Strom. — Da *Eisendrahte* die Erscheinung in bedeutend kleinerem Mafse zeigen, kann die Ursache nicht in der magnetischen Beschaffenheit der Metalle oder in einer Induction durch den Erdmagnetismus gesucht werden. Die diamagnetischen Metalle zeigen die Erscheinung nicht. — Unterscheidet man die Deformationsströme in Dilatations- und Contractionsströme, so ist die Richtung des Dilatationsstromes bei rechts gewundenen Spiralen der Richtung entgegengesetzt, in welcher der Draht das Zieheisen passirt hat; bei links gewundenen Spiralen geht er mit der Zugrichtung. — Ertheilt man dem Nickeldrahte eine longitudinale Magnetisirung der Art, daß an gezogenen Ende ein Südpol entsteht, so werden die Wirkungen dadurch verstärkt. — Rasches Erwärmen der ganzen Spirale giebt denselben Effect wie die Dilatation, rasches Abkühlen wie die Contraction. Diese Erscheinung ist analog der Beziehung welche für pyroelektrische und Deformationsladung hemimorphe Krystalle besteht. Auch die Reciprocität zwischen elektrischem Strom und mechanischer Deformation liefs sich nachweisen, wie bei diesen Krystallen. — Die zweite Abhandlung beschäftigt sich vor Allem mit der Frage, ob die Deformationsströme aus magnetischen Eigenschaften erklärbar sind, was verneint wird auf Grund ausführlicher Untersuchungen der Erscheinungen, welche sich bei Spiralen aus Eisen- und Stahldraht zeigen und welche eben durch die magnetischen Eigenschaften des Metalles stark beeinflusst werden. — Braun gelangt schliesslich zu der Auffassung, daß mechanische Kräfte, wie sie beim Durchpressen durch einen Drahtzug entstehen, Nickel in einen bestimmten molekularen Zustand versetzen, der mit demjenigen identisch ist, in welchem

durch die Magnetisirung versetzt wird. Circulare Magnetisirung kann bis zu einem gewissen Grade ähnliche Wirkungen liefern; doch stört sie beim Eisen gerade die Haupterscheinung.

Die Experimentaluntersuchungen von A. Righi¹⁾ über die *elektromotorische Kraft des Selen* entziehen sich der vorwiegend physikalischen Bedeutung wegen unserer Berichterstattung.

W. von Uljanin²⁾ hat die Untersuchung über die *Erzeugung elektromotorischer Kräfte im Selen durch Beleuchtung* nochmals (genommen³⁾), hauptsächlich um eine zuverlässige Methode zur Herstellung wirksamer Selenpräparate zu finden. Ueber die ausgedehnten Beobachtungen und deren etwas künstliche Deutung ist sich ein brauchbarer kurzer Bericht nicht geben, weshalb er lediglich die Herstellungsmethode mittheilen. Zwei gleich große Stücke *Platinglas* (Glas, auf welchem eine dünne, durchsichtige Platinschicht eingebrannt ist) werden auf einer Eisentafel durch einen Bunsenbrenner so lange erhitzt, bis das Selen sich auf einen derselben auftragen läßt, was mittelst Bestreichen mit einem Selenstäbchen geschieht; der andere Platinspiegel wird dann auf den mit Selen bedeckten heiß aufgedrückt, nachdem Glimmerblättchen aufgelegt wurden, um directe Berührung der Spiegel zu vermeiden. Die Spiegel werden so auf einander gelegt, daß von jedem ein Stück über den Rand des anderen herausragt, damit Messingstreifen angelöthet werden können. Beim Erkalten unter Druck nimmt die Selenschicht die Dicke der Glimmerblättchen an, etwa 0,05 bis 0,15 mm.

S. Kalischer⁴⁾ bemerkt zu der vorstehend besprochenen Arbeit, daß die von Uljanin erhaltenen Resultate in Seinen früheren Arbeiten schon angegeben seien, Er habe die zur Erzeugung der photoelektromotorischen Modification des Selen nöthige Temperatur auf 190 bis 195° angegeben, während Uljanin 195° vorschreibe. Auch widerspricht Kalischer hier uns im Original nicht zugänglichen Arbeit von A. Righi⁵⁾

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 683. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 34, 241. — ³⁾ Vgl. B. f. 1886, 264; f. 1887, 290 (Kalischer); f. 1885, 248 (W. Siemens, sowie S. Bidwell). — ⁴⁾ Ann. Phys. [2] 35, 397. — ⁵⁾ Estratto dal volume III degli Studi offerti dalla Università Padovana alla Bolognese nell' VIII centenario ecc.

über das *elektromotorische Verhalten des Selens*. Die gegenüber v. Uljanin¹⁾ geltend gemachten Prioritätsansprüche gesteht Diese übrigens gern zu.

Gouy und Rigollot²⁾ geben in einer Mittheilung über ein *elektrochemisches Actinometer* an, daß zwei *Kupferplatten*, von denen die eine durch Erhitzen über einem Bunsenbrenner bis zur Braunfärbung oxydirt, die andere blank gebeizt ist, in Kochsalzlösung eine geringe Potentialdifferenz zeigen, welche durch Beleuchtung der oxydirten Platte verstärkt wird. Die Lichtwirkung, welche für Tageslicht einige Hundertstel Volt Potentialdifferenz, bei Sonnenlicht nahe 0,1 Volt hervorbringt, tritt schon deutlich hervor, wenn man dem Apparate eine Kerze auf einiger Meter Entfernung nähert. Die Wirkung erfolgt augenblicklich und wird durch alle Spectralfarben hervorgebracht.

Ein anderes *lichtempfindliches Element* haben G. Chaperon und E. Mercadier³⁾ angegeben. Dasselbe besteht aus zwei *Silberstreifen*, von denen einer blank ist, während der andere durch Elektrolyse von Schwefelnatriumlösung mit einer dünnen Schwefelsilberschicht überzogen ist, und welche in einem Reagirglase in angesäuertes Wasser, Kalilösung oder dergl. tauchen. Die schwache Potentialdifferenz dieser Zusammenstellung wird durch Bestrahlung mit geeignetem Licht instantan erhöht. Läßt man die Strahlen eines Hydroxygenlichts durch ein Rad mit Oeffnungen periodisch auf das Glas fallen und schaltet ein Telephon in den Stromkreis ein, so giebt dieses einen Ton, bis zu 1000 Schwingungen in der Secunde. Zu solchen Versuchen mit periodischer Bestrahlung eignen sich auch die Elemente von Gouy und Rigollot.

A. Elsas⁴⁾ besprach die Anwendbarkeit des *Differentialinductors zu Widerstandsmessungen*. Der Apparat ist im Wesentlichen nichts Anderes als eine Inductionsspule, welche auf einer Doppelspirale aus zwei genau gleichen, mit und neben einander aufgewundenen Drähten gebracht ist. Läßt man durch ein

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 846. — ²⁾ Compt. rend. 106, 1470. — ³⁾ Dasselbe S. 1595. — ⁴⁾ Ann. Phys. [2] 35, 828.

welche Doppelspirale einen Strom in der Weise gehen, daß die beiden gleichen Drähte in entgegengesetzter Richtung durchflossen werden, so ist die Gesamtwirkung auf den Draht der Inductionsspirale gleich Null, wovon man sich bei Anwendung von Wechselströmen überzeugen kann, indem man die Spule mit einem Telephon verbindet: dieses giebt keinen Ton, wenn die inducirenden Drähte wirklich gleich sind. Zur Widerstandsmessung schaltet man die beiden gleichen Drähte wie beim Differentialgalvanometer, fügt in den einen Zweig einen zu messenden Widerstand, in den anderen einen Rheostaten ein und bringt durch Abstimmung des Telephons zum Schweigen. Wie alle Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen leidet diese Methode an dem Uebelstande, daß sie gar nicht auf Drähte mit Selbstinduction und nur bedingungsweise auf elektrolytische Widerstände angewendet werden kann. Elsas empfiehlt, für Elektrolyte ein Widerstandsgefäß mit drei Elektroden abc , von denen die letzteren einander möglichst gleich sind, zu verwenden. Ist die Entfernung ab kleiner als bc , verbindet man b mit der Stromquelle und legt ab unter Vorschaltung eines Rheostaten in den einen Stromzweig, bc in den anderen, so läßt sich die Differenz der elektrolytischen Widerstände zwischen ab und bc messen. — Der benutzte kleine Apparat gestattete, Widerstände zwischen 0 und 400 S.-E. bis auf etwa 0,1 Proc. genau zu bestimmen.

J. Popper¹⁾ empfiehlt, zur Messung nicht inductionsfreier metallischer Widerstände die Brückenmethode mit constantem Strom zu benutzen, indem man in den Brückendraht eine selbsttätige Unterbrechung und ein Telephon einschaltet. Das Schweigen des Telephons zeigt dann Stromlosigkeit der Brücke an.

Derselbe²⁾ verwendet als Wechselstromapparat bei Messungen mit Hilfe des Telephons statt der Inductorien eine mit dem Poggendorff'schen Inversor im Princip übereinstimmende Einrichtung, bei welcher, um die Unterbrechungsgeräusche zu verhindern, die rotirenden Scheiben in geeigneter Weise mit Spitzen versehen sind, die durch Quecksilber schlagen.

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 677. — ²⁾ Dasselbst, S. 255.

R. Lewandowski¹⁾ hat einen einfachen *Disjunctor* für Wechselströme angegeben. Er läßt den Wagner'schen Hammer gegen zwei metallische Spitzencontacte schlagen, von denen der eine der gewöhnliche Unterbrechungscontact ist, während der andere von der primären Strombahn isolirt ist. Die secundäre Spirale wird mit den beiden Contacten verbunden. Verbindet man mit diesen auch noch ein Galvanometer von großem Widerstande, so mißt dasselbe die gleich gerichteten und zeitlich gleich verlaufenden Oeffnungsinductionsströme, da die Schließungsinductionsströme sich durch die Spirale und den kurzen Schluß zwischen den beiden Contacten ausgleichen. Will man die Schließungsströme messen, so wird einer der Contacte mit der Inductionsspirale, diese mit dem Galvanometer und das Galvanometer mit dem zweiten Contact verbunden. Hiernach läßt sich jeder beliebige Inductionsapparat durch Hinzufügen eines Contactes und einer Polklemme für gleich gerichtete, galvanometrisch meßbare Ströme einrichten.

J. C. Pürthner²⁾ verfährt in ganz ähnlicher Weise wie Lewandowski (oben), um die Wechselströme der Inductionsspirale zu trennen, und giebt ein Verfahren an, wie mit Hülfe dieser Methode die *Widerstandsmessung von Elektrolyten* vorzunehmen ist.

O. Zahrada's neue Methode zur *Bestimmung des elektrischen Widerstandes im absoluten Maße*³⁾ ist von wesentlich theoretischer Bedeutung.

F. Kohlrausch⁴⁾ hat neuerdings sehr sorgfältige Bestimmungen des *absoluten Widerstandes von Quecksilber* vorgenommen. Wir können nur die gefundenen Zahlenwerthe registiren:

$$1 \text{ Ohm} = 1,0632 \text{ Siemens oder m/qmm Quecksilber } 0^\circ.$$

$$1 \text{ Siemens} = 0,9406 \text{ Ohm.}$$

Aus einer Vergleichung, welche Glazebrook zwischen einem Kohlrausch'schen Neusilbernormale und der British-Association-Einheit vorgenommen hat, ergab sich ferner:

$$1 \text{ B. A. E.} = 1,0489 \text{ S.}; 1 \text{ B. A. E.} = 0,9866 \text{ Ohm.}$$

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 603. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 35, 558; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 378. — ³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 400. — ⁴⁾ Ann. Phys. [2] 35, 700.

E. Dorn¹⁾ hat als Hauptmittelwerth aus Seinen in den Jahren 1885 und 1886 ausgeführten zahlreichen Messungen $\text{Ohm} = 1.0624$ in $\text{m/mm}^2 \text{ Hg}$ bestimmt.

R. T. Glazebrook und T. C. Fitzpatrick²⁾ haben nach einer häufigen Mittheilung die Länge einer Quecksilbersäule von 1 mm Querschnitt, deren *Leitungs-widerstand* gleich 1 Ohm ist, zu 106,29 cm bestimmt. Die Röhren, welche Sie zur Untersuchung nutzten, wurden durch Auswiegen calibriert, mit reinem Quecksilber gefüllt und im Eisbade beobachtet.

H. Wuilleumier³⁾ führte eine *Ohmbestimmung* nach der elektrodynamischen Methode von Lippmann⁴⁾ aus und fand die dem Ohm entsprechende Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt zu 106,27 cm lang.

Aus einer umfangreichen Untersuchung von J. Klemenčič⁵⁾ über *Normal-Widerstandseinheiten aus Platin-Iridium*, auf deren Inhalt aber vorwiegend physikalisch-technischen Inhalt wir nicht näher eingehen können, sind die allgemeinen Resultate hervorzuheben. Von mehreren zur Herstellung von Widerstandselementen, Rheostaten u. s. w. neuerdings empfohlenen Drahtsorten (Platin-Iridium, Platinsilber, Nickel und Neusilber) erfüllen das Platin-Iridium und Platinsilber die meisten jener Bedingungen, welche man an ein zu Normalwiderständen dienendes Material stellt, und deren wichtigste ist, daß der Draht bei der gleichen Temperatur zu jeder Zeit denselben Widerstand zeige. Das Platinsilber verdient noch den Vorzug vor dem Platin-Iridium wegen des kleineren Temperaturcoefficienten. Gegen die Anwendung der *Nickeldrähte*⁶⁾, welche sonst auch viele gute Eigenschaften besitzen, spricht ihre geringe Resistenzfähigkeit bei chemischen Einflüssen und die hohe thermoelektrische Kraft gegen Kupfer; sie scheinen jedoch wegen des kleinen Temperaturcoefficienten ganz besonders zur Herstellung von Widerstandselementen (Stöpselrheostaten) geeignet zu sein.

¹⁾ Berl. Ber. 1884, 731. — ²⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 379. — ³⁾ Compt. rend. 106, 1590. — ⁴⁾ JB. f. 1882, 149. — ⁵⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 1886, 249.

⁶⁾ Jahrbuch f. Chem. u. s. w. für 1888.

Nach W. H. Preece¹⁾ ist der *specifische Widerstand* bei 60° F. (14° C.) für

Silber	Kupfer	Reines Eisen	Käufliches Eisen
1,609	1,642	9,753	9,907

Das käufliche Eisen leitet sonach 6,034 mal, und nicht wie gewöhnlich angegeben wird 6,558 mal schlechter als reines Kupfer. Der Temperaturcoefficient des käuflichen Eisens ist 0,0048.

Mordey²⁾ giebt die *specifischen Widerstände* ρ und die Temperaturcoefficienten α einer Anzahl von *Metallen* und *Legirungen* wie folgt an:

	Kupfer	Weiches Eisen	Gezogenes Messing	Neusilber	Klavierdraht
ρ	1	5,27	6,05	8,88	16
α	0,369	0,691	0,164	0,080	0,517
		Platinoïd	Arsenhaltiges Kupfer	Headfield Manganstahl	
ρ		20	28,5	37,1	
α		0,44	0,061	0,229	

Nach J. A. Fleming³⁾ ist der *Widerstand des Manganstahls* sehr groß, bei 0° etwa 68 Mikrohm bezogen auf 1 cem; dabei ist der Temperaturcoefficient dreimal größer als der von Neusilber.

Nach H. Wedding⁴⁾ nimmt die *Leitungsfähigkeit von Eisen-draht* mit der Summe an Phosphorgehalt und Mangangehalt ab, während Kohlenstoff und Silicium ohne merkliche Einwirkung auf das Leistungsvermögen sind. Entsprechend zeigt sich bei Eisen mit Kohlenstoff- und Siliciumgehalt reguläres Kleingefüge, während Phosphor und Mangan das Gefüge stark beeinflussen; so ändert letzteres die reguläre Form des Eisens in die rhombische, säulenförmige ab.

Eine Arbeit von W. H. Preece⁵⁾ über die *Wärmewirkung des elektrischen Stromes* schließt sich an eine ältere Untersuchung an⁶⁾, welche ihn zu dem Resultat führte, daß die Wärme-

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 73. — ²⁾ Dasselbst, S. 677. — ³⁾ Dasselbst, S. 370. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 535. — ⁵⁾ Lond. R. Soc. Proc. 43, 280; 44, 109. — ⁶⁾ JB. f. 1884, 238.

Entwicklung in einem Draht durch ein und denselben Strom mittelst einer Formel dargestellt werden könne, in welcher nur eine von der Natur des Drahtes abhängige Constante a und d die Dicke des Drahtes eingeht. Die zum Schmelzen der Drähte erforderliche Stromstärke J wurde gemessen und $J = a d^{\frac{1}{2}}$ gefunden. Um dieses Gesetz zu bestätigen, wurden neue Messungen vorgenommen und die Stromstärken bestimmt, welche erforderlich waren, 1) einen auf den Draht gebrachten Schellacktropfen zu schmelzen (77°), 2) den Draht zum Glühen zu bringen (525°), 3) ihn zu schmelzen. Als Stromquelle wurde eine Accumulatoren-Batterie von 52 Elementen benutzt, deren Strom durch einen eingeschalteten Rheostaten von dickem Eisendraht regulirt werden konnte. Wenn die Dicke in Millimetern gerechnet wurde, ergaben sich für die Constante a die folgenden Werthe: Kupfer 80,0; Aluminium 59,2; Platin 40,4; Neusilber 40,8; Platinoid 37,1; Eisen 24,6; Zinn 12,8; Legirung von 2 Thln. Blei und 1 Thl. Zinn 10,5; Blei 10,8.

O. Tumlirz und A. Krug¹⁾ studirten die *Änderung des Widerstandes galvanisch glühender Drähte mit der Stromstärke*, sowie die Beziehungen zwischen dem Widerstande eines durch den Strom zum Glühen gebrachten Platindrahtes und seiner Leuchtkraft.

F. Braun's²⁾ *elektrisches Pyrometer* für wissenschaftliche und technische Zwecke, welches von der Firma Hartmann und Braun in Bockenheim-Frankfurt in den Handel gebracht worden ist, beruht auf der Widerstandsänderung einer Platinspirale bei Änderungen ihrer Temperatur. Diese Widerstandsänderung wird mit Hilfe einer Wheatstone'schen Brücke gemessen, auf welcher die Temperaturen unmittelbar abzulesen sind. Zur Normirung der Pyrometer werden die Temperaturen von schmelzendem Eis, Wasserdampf und Schwefeldampf benutzt, während die Messung bis zu etwa 1000° durch Vergleichung mit einem Luftpyrometer von Porcellan erfolgt.

¹⁾ Verh. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 1015; 96, 1007. — ²⁾ Elektrotechnische Zeitschr. 9 Heft 18 (Sep.-Abdr.); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 570 (Ausz.).

Neue Beobachtungen von C. L. Weber¹⁾ über die Widerstandsänderungen, welche Metall-Legirungen beim Schmelzen erfahren²⁾, beziehen sich auf Legirungen von Zinn mit Blei und von Zinn mit Wismuth, für welche Spring³⁾ und Mazzotto⁴⁾ neuerdings den Verlauf des Schmelzprocesses systematisch studirt haben. Es zeigten sich zwischen dem Gange der Wärmetönungen, welche diese Forscher beobachteten, und dem Verlauf des elektrischen Widerstandes weitgehende Analogien. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Abhandlung verwiesen werden.

L. Grunmach⁵⁾ hat die Aenderungen des Leitungswiderstandes von Quecksilber in dem Temperaturintervall von -40° bis 20° untersucht, um die von Clausius und von W. v. Siemens ausgesprochene und bei verschiedenen Metallen auch näherungsweise bestätigt gefundene Vermuthung, daß der Leitungswiderstand der festen Metalle nahezu proportional der absoluten Temperatur sei, in Beziehung auf ihre Gültigkeit für Quecksilber in erstarrtem Zustande zu prüfen. Die mit gereinigtem Quecksilber ausgeführten Versuche zeigten jedoch, daß es nicht allein im flüssigen, sondern auch im festen Zustande und im beträchtlichen Abstände von seinem Schmelzpunkte hinsichtlich des galvanischen Leitungswiderstandes eine entschiedene Ausnahme gegenüber den anderen einfachen reinen Metallen bildet. Der Temperaturcoefficient der Widerstandsabnahme des starren Quecksilbers ist im Temperaturintervall von -40 bis -90° keineswegs constant, sondern nimmt beständig ab, und zwar von 0,026 zwischen -40 und -50° bis zu 0,00037 zwischen -80 und -90° . Daneben hat Grunmach die gleichzeitig von C. L. Weber sowie von Caillietet und Bouty⁷⁾ gefundene starke Widerstandsänderung beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand nicht bestätigen können. Während nach Weber der Widerstand des geschmolzenen Quecksilbers schnell auf einen Werth steigt, der etwa das Vierfache desjenigen beträgt, welche

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 576. — ²⁾ JB. f. 1886, 250. — ³⁾ Dasselbst, S. 10.
— ⁴⁾ 1886 in den JB. nicht übergegangen. — ⁵⁾ Ann. Phys. [2] 35, 76.
⁶⁾ JB. f. 1885, 256. — ⁷⁾ Dasselbst.

starre Quecksilber in der Nähe des Schmelzpunktes besitzt, Grunmach den Widerstand nach dem Schmelzen (bei 0°) nur etwa 1,5 mal so groß als den Widerstand vor dem Schmelzen bei -40° . — Für das flüssige Quecksilber bei -30 und $+20^\circ$ wurde der constante Temperaturcoefficient 0,386 für die Widerstandsabnahme gefunden.

C. G. Knott¹⁾ hat genauere Messungen über die *Widerstandsänderung von Palladium*, welches mit Wasserstoff beladen ist, angestellt und die thermoöktrische Stellung des hydrogenirten Palladiums bestimmt.

Derselbe²⁾ studirte den elektrischen Widerstand des Nickels bei hohen Temperaturen, wobei Er feststellte, was nach dem normalen Verhalten des Nickels in thermoöktrischer Beziehung zu erwarten war, daß die Zunahme des Widerstandes für Temperaturzunahme bei Nickel wächst, bei 200° merklich ansteigt und nun bis 320° constant bleibt, worauf eine plötzliche Sprungsteigerung und ein späteres stetiges, aber langsames Anwachsen des Widerstandes erfolgt. Die Sprungstellen sind dieselben wie bei den thermoöktrischen Anomalien.

A. Battelli³⁾ hat ebenfalls die unregelmäßige *Änderung des Leitungswiderstandes von Nickel bei der Temperaturerhöhung* studirt. Nach Ihm läßt sich für die Widerstandsänderung die Formel $r = at + bt^2$ aufstellen, wenn zwischen 0 und 220° $a = 0,003981$, $b = -0,0,22$, zwischen 230° und 360° $a = 0,004352$, $b = -0,0,18$, zwischen 380° und 410° $a = 0,003322$, $b = -0,0,12$. Der Widerstand bei $t = 0$ ist 2,312. Den Unregelmäßigkeiten der Widerstandsänderung gehen solche im thermoöktrischen Verhalten parallel, die thermoöktrische Kraft zeigt Sprünge bei 210 bis 240° und bei 360 bis 385° .

J. Faé⁴⁾ hat eine im letzten Jahresbericht besprochene Untersuchung⁵⁾ über den *Einfluß des Magnetismus auf den elektrischen Widerstand metallischer Leiter* fortgesetzt und ist zu Resultaten gelangt, die qualitativ die Beobachtungen D. Goldhammer⁶⁾ bestätigen.

Ann. Phys. Beibl. 12, 114. — ²⁾ Daselbst, S. 115. — ³⁾ Daselbst, S. 116. — ⁴⁾ Daselbst, S. 68. — ⁵⁾ JB. f. 1887, 296. — ⁶⁾ Daselbst, S. 295.

E. van Aubel¹⁾ untersuchte den *Einfluss des Magnetismus und der Wärme auf das elektrische Leistungsvermögen des Wismuths* und seiner Legirungen mit Blei und Zinn²⁾. Das Wismuth wurde in dreierlei molekularen Zuständen untersucht, geschmolzen und langsam abgekühlt, geschmolzen und schnell gekühlt, oder drittens gepresst, indem es durch einen Drahtzug gegangen war. Letzteres zeigte eine radiale Structur im Querschnitt senkrecht zur Axe des Drahtes. Die Legirungen wurden ebenfalls im gehärteten und im langsam gekühlten Zustande beobachtet. Die Drähte waren dabei in ein Wasserbad gebracht, welches von unten geheizt werden konnte; als Elektromagnet diente ein großer Ruhmkorff'scher, der durch den Strom einer Dynamomaschine erregt wurde. Die Widerstände wurden nach der Thomson's und der Kirchhoff'schen Methode mit Hülfe eines aperiodischen Galvanometers bestimmt. Was den Einfluss der Temperatur auf den Widerstand der verschiedenen Wismuthstäbchen anbelangt, so zeigten einige eine Vermehrung, andere eine Verminderung des Widerstandes mit steigender Temperatur, während bei den Legirungen stets eine Vermehrung eintrat. Der Grund des verschiedenen Verhaltens bei den Wismuthstäben konnte nicht gefunden werden. Die Molekularstructur bestimmt sehr den Grad der Einwirkung. — Der Magnetismus bringt stets eine Vergrößerung des Widerstandes hervor; sein Einfluss nimmt indessen ab, wenn sich die Temperatur erhöht, und er ist auch bei den Legirungen kleiner als bei Wismuth.

A. von Ettinghausen³⁾ prüfte in einer Arbeit über die *Widerstandsänderungen von Wismuth, Antimon und Tellur im magnetischen Felde* eine von Boltzmann aufgestellte Theorie⁴⁾ betreffend die Änderung, welche infolge der Hall'schen Wirkung der Widerstand einer rechteckigen ebenen Platte erfährt, durch die in der Längsrichtung ein gleichförmiger Strom fließt, während die Längsseiten mit zahlreichen secundären (Hall-) Elektroden

¹⁾ Arch. ph. nat. [3] 19, 105; Belg. Acad. Bull. [3] 15, 198; Phil. Mag. [5] 25, 191. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1887, 295 (Goldhammer), 298 (Righi). — ³⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 714. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 296.

versehen sind, von denen je zwei gegenüberliegende mit einander verbunden werden. Die Boltzmann'sche Formel bestätigte sich am Wismuth in befriedigender Weise; auch die Widerstandszunahme einer radial von einem galvanischen Strome durchflossenen Metallplatte wurde der Theorie entsprechend gefunden. — Wismuth zeigte außer dieser noch eine von der Gestalt unabhängige Widerstandsvermehrung, welche früher von Righi und Hurion¹⁾ beobachtet worden ist. Diese letztere Aenderung stieg bis zu etwa 30 Proc. Bei Platten von Tellur und Antimon wuchs ebenfalls der Widerstand, wenn sie senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien lagen, jedoch in viel kleinerem Maße.

Versuche von E. H. Hall²⁾ über die *Wirkung der magnetischen Kraft auf die äquipotentialen Linien eines elektrischen Stromes* knüpfen an die Untersuchungen von S. Bidwell³⁾ an, und beziehen sich vielfach auf die von von Ettingshausen und Nernst⁴⁾ entdeckten Beziehungen. Die Einzelheiten der Untersuchung entziehen sich wegen ihrer Reichhaltigkeit unserer Berücksichtigung.

S. Sheldon⁵⁾ hat *Widerstände von Elektrolyten* nach einer elektrometrischen Methode und nach der Methode von Kohlrausch mit Wechselströmen gleichzeitig gemessen, mit besonderer Rücksicht auf die vergleichenden Versuche von Bouty und Foulsereau⁶⁾, welche bei stark verdünnten Lösungen die erstere Methode zuverlässiger fanden. Er zeigt, daß das Kohlrausch'sche Meßverfahren auch bei großen Verdünnungen vollkommen anwendbar bleibt, und giebt demselben wegen der einfachen Handhabung den Vorzug.

W. Ostwald⁷⁾ beschreibt die Einrichtungen, deren Er sich bei der *Messung elektrolytischer Widerstände* nach der Methode von F. Kohlrausch bedient.

N. von Klobukow⁸⁾ construirte für elektrochemische Arbeiten einen *Stempelrhéostat* mit Quecksilbercontacten und einen *Elektrolytenbehälter* mit Quecksilbercontacten.

¹⁾ JB. f. 1883, 259. — ²⁾ Sill. Am. J. [3] 36, 131, 277. — ³⁾ JB. f. 1884, 54. — ⁴⁾ Dasselbst 1886, 256. — ⁵⁾ Ann Phys. [2] 34, 122. — ⁶⁾ JB. f. 1885, 200. — ⁷⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 561. — ⁸⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 375.

B. v. Tietzen-Hennig¹⁾ beschäftigte sich mit der Frage, ob die *scheinbar festen Elektrolyte*, welche durch Mischung einer *Salzlösung* mit einem Gypsbrei oder mit einer Gelatinelösung erhalten und in den sogenannten trockenen Elementen benutzt werden, als feste Leiter oder als heterogene Körper, in welchen leitende Salzlösung mit einer nichtleitenden Substanz gemischt sind, zu betrachten seien. Natürlich verhielten sich die trockenen Elektrolyte der letzteren Annahme entsprechend.

H. Jäger²⁾ untersuchte die *Leitungsfähigkeit der Lösungen von Salzen der Schwermetalle* zwischen Elektroden der entsprechenden Metalle. Die Beobachtungen wurden mit Hülfe des Differentialgalvanometers gemacht, in dessen einem Zweig ein Widerstand, in dem anderen die Lösung und ein Rheostat eingeschaltet war. Die Flüssigkeit befand sich in einem graduirten Glascylinder, dessen obere Elektrode verschiebbar gemacht war, um durch Messung bei zwei Elektroden-Abständen die Polarisation eliminiren zu können. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werthe für die relative Leitungsfähigkeit der Valenz (absolute Leitungsfähigkeit dividirt durch die Verdünnungszahl) verzeichnet.

	20 l.	40 l.	80 l.	160 l.	320 l.	640 l.	1280 l.
Bleinitrat . .	79,68	83,68	89,12	94,08	—	—	—
Bleiacetat . .	—	—	48,64	59,20	71,04	81,92	92,16
Silbernitrat . .	—	—	226,00	236,32	244,16	263,04	—
Silbersulfat . .	—	—	—	187,52	199,04	213,76	226,56
Silberacetat . .	—	—	—	174,72	182,72	194,56	206,08
Zinksulfat . .	58,14	67,68	78,08	89,44	102,72	—	—
Zinkbromid . .	—	164,60	166,64	168,48	160,32	154,24	147,20
Zinkjodid . .	—	103,08	105,12	110,56	115,52	—	—
Kupfersulfat . .	54,94	63,68	73,84	85,12	96,64	104,96	117,76
Kupferacetat . .	31,44	39,24	48,48	57,28	—	—	—

E. Bouty³⁾ giebt in einer Abhandlung über das *elektrische Leitungsvermögen der Salzlösungen und Säuren* mittlerer Concen-

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 467. — ²⁾ Wien. Akad. Ber. [2] 96, 317. —

³⁾ Ann. chim. phys. [6] 14, 36.

tration eine Zusammenstellung und Erweiterung Seiner Untersuchungen, 1) über das Leitungsvermögen des gelösten Chloralums, 2) das Gesetz für das Leitungsvermögen normaler Salze in mittlerer Concentration, 3) das Leitungsvermögen anomaler Salze und der Säuren, 4) das Verhalten von Mischungen verschiedener Lösungen, welche nicht chemisch auf einander wirken. Wir haben den früheren Referaten über die in den Compt. rend. veröffentlichten Untersuchungen¹⁾ nichts hinzuzufügen. — Auch die Abhandlung über die Anwendung des *Elektrometers* zum Studium des *chemischen Gleichgewichtes*²⁾ enthält meist schon früher veröffentlichte und besprochene Untersuchungen.

J. D. Otten³⁾ hat die *Leitungsfähigkeit von Fettsäuren* und ihre Abhängigkeit von der *Temperatur* nach der Methode von Kohlrausch untersucht, wobei die Flüssigkeiten sich in zur Erwärmung geeigneten Gefäßen befanden. Die Versuche betrafen neun Lösungen von Ameisensäure, neun Lösungen von Essigsäure, vier Lösungen von Propion- und Buttersäure. Es ergab sich, daß die Widerstände der Säuren in der homologen Reihe zunehmen. Bei allen wuchs die Leitungsfähigkeit mit dem Procentgehalt der Lösungen bis zu einem Maximum und nahm dann wieder ab. Das Maximum liegt für Ameisensäure bei etwa 10 Gewichtsprocenten; für die höheren Glieder der homologen Reihe tritt es früher ein, nämlich für Essigsäure bei 16, Propionsäure bei 12 und Buttersäure bei 10 Proc. Je besser die Lösungen derselben Säure leiten, desto mehr neigen sich die Temperaturcurven gegen die Axe der Leitungsvermögen und desto convexer werden sie in Beziehung auf die Axe der Temperaturen.

K. Hartwig's⁴⁾ Untersuchungen über die *elektrische Leitungsfähigkeit von Lösungen einiger Glieder der Fettsäurereihe in Wasser und einigen Alkoholen* beziehen sich auf die ersten Glieder dieser Reihe, welche (mit Ausnahme der in Amylalkohol unlöslichen Ameisensäure) mit Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Amylalkohol mischbar sind. Die Leitungsfähigkeit zeigte im Allgemeinen Maxima für bestimmte Mischungsverhält-

¹⁾ JB. f. 1886, 265, 266; f. 1887, 306. — ²⁾ Ann. chim. phys. [6] 14, 74.

³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 259. — ⁴⁾ Ann. Phys. [2] 33, 58.

nisse, die indessen keinen Zusammenhang mit denjenigen erkennen lassen, bei welchen die grösste Volumcontraction und Wärmeentwicklung stattfindet. Die Maxima der Contraction lagen für *Essigsäure* in Alkohol bei 25 Proc., für *Buttersäure* in Alkohol bei 41 und 12 Proc., für *Ameisensäure* in Methylalkohol bei 41 und 10 Proc., für *Essigsäure* in Methylalkohol bei 34 Proc., für *Buttersäure* in Methylalkohol bei 24 Proc. Die *Leitungsfähigkeit* hatte ihr Maximum für *Ameisensäure* in Wasser bei 30 Proc., für *Buttersäure* in Wasser bei 12 Proc.; *Ameisensäure* zeigte in Methyl- wie in Aethylalkohol kein Maximum, sondern zwei Inflectionspunkte, das Maximum der *Essigsäure* in Methylalkohol ist sehr von der Temperatur abhängig (30 Proc. bei 18°); *Buttersäure* in Methylalkohol hat das Maximum bei 17,3 Proc.; *Essigsäure* in Aethylalkohol bei 49 Proc., *Buttersäure* in Aethylalkohol bei 21,6 Proc., *Essigsäure* in Amylalkohol bei 54 Proc., *Buttersäure* in Amylalkohol bei 26 Proc. — Die Resultate der Untersuchung sind nicht wesentlich durch die Esterbildung aus den Gemischen beeinflusst, da die Messungen sehr bald nach der Mischung vorgenommen wurden. Die auffallende Erscheinung der Inflectionspunkte in den Curven für die *Leitungsfähigkeit* der alkoholischen Lösungen von *Ameisensäure* scheinen nicht von einem Wassergehalt der letzteren bedingt zu sein, da 40 bis 60procentige *Ameisensäure* in alkoholischer Lösung sie nicht zeigt. — Im Allgemeinen zeigen die Beobachtungen, dass das Maximum um so früher eintritt, je mehr Kohlenstoff die gelöste Säure und je weniger Kohlenstoff das Lösungsmittel besitzt. Die reine *Ameisensäure*, deren *Leitungsfähigkeit* 16000 mal gröfser ist als diejenige der concentrirten *Essigsäure*, tritt an der Reihe der Nichtleiter heraus, was auf das Fehlen der Methylgruppe zurückgeführt wird. Die *Ameisensäure* erfährt durch Lösung in einem Alkohol, der die Methylgruppe enthält, eine ebensolche Verminderung der *Leitungsfähigkeit*, als ob sie selbst diese Gruppe aufnehme.

H. Crompton¹⁾ geht in einer Anwendung von Mendele

¹⁾ Chem. Soc. J. 53, 116.

Jeff's Theorie der Lösungen¹⁾ auf die *elektrische Leitungsfähigkeit wässriger Lösungen* von der Auffassung aus, daß die Existenz von *Hydraten* in Lösungen, beispielsweise von Schwefelsäure, sich ebenso durch Sprungstellen in dem Verlauf der Curven, welche den Differentialquotienten dk/dp des Leitungsvermögens in Beziehung auf die Concentration darstellen, aussprechen müsse, wie nach Mendelejeff solche Sprungstellen für den Differentialquotienten des specifischen Gewichtes ds/dp bestehen. Die Betrachtung der Curven, welche sich aus den Resultaten von F. Kohlrausch²⁾ ableiten lassen, ergab indessen nicht das gewünschte Resultat, weshalb weiter die zweiten Differentialquotienten d^2k/dp^2 untersucht wurden. Diese nun haben die Eigenschaft, daß ihre Curven aus linearen Theilen bestehen, welche durch Sprungstellen getrennt sind, und die Sprungstellen fallen auf diejenigen Werthe von p , welche den von Mendelejeff angegebenen Hydraten und außerdem noch dem Hydrat $H_2SO_4 \cdot 24 H_2O$ entsprechen. Somit ist der Einfluß der Hydrathbildung auf die Leitungsfähigkeit beleuchtet. — Ähnliche Sprünge zeigen die zweiten Differentialquotienten bei *Salpeter*-, *Phosphor*- und *Essigsäure*, sowie bei *Alkali*- und *Natronlösungen*, woraus auf *Hydrate* von der Formel $NO_3 \cdot 15 H_2O$, $HNO_3 \cdot 4 H_2O$, $H_3PO_4 \cdot 7 H_2O$, $H_3PO_4 \cdot 2 H_2O$, $CO_2H \cdot 6 H_2O$, $NaOH \cdot 6 H_2O$, $KOH \cdot 10$ oder $11 H_2O$, $NaOH \cdot 10$ bis $11 H_2O$ geschlossen wird. — Am Schluß der Abhandlung wird theoretisch zu begründen versucht, daß das Leitungsvermögen als Function des Procentgehaltes durch eine Gleichung von der Form $k = Bp + Cp^2 + Dp^3$ darstellbar sein muß.

H. E. Armstrong³⁾ sieht in den Resultaten von Crompton, welcher auf Seine Veranlassung obige Arbeiten ausgeführt hat, eine wichtige Bestätigung Seiner im Gegensatz zu der Dissociationshypothese stehenden *Associationstheorie der Elektrolyse*, nach welcher die *Leitungsfähigkeit* von Elektrolyten wesentlich von der Bildung molekularer Verbindungen, die den Hydraten analog aufzufassen sind, abhängen soll.

E. Bouty⁴⁾ hat seine Untersuchungen über die *molekularen*

¹⁾ JB. f. 1886, 134 ff.; f. 1887, 167 f. — ²⁾ JB. f. 1876, 115; f. 1879, 137 f.

³⁾ Chem. Soc. J. 53, 125. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 595, 654.

Leitungsfähigkeiten auf Salpetersäure und Lösungen von Nitraten in Salpetersäure ausgedehnt. Die Leitungsfähigkeit der concentrirten Salpetersäure wächst, wenn in derselben Nitraten gelöst werden, nahezu proportional der Salzmenge. Die Zunahme für 1 Aequivalent des Salzes beträgt bei NH_4NO_3 6,990, bei KNO_3 6,924, bei RbNO_3 7,035, TiNO_3 6,871, NaNO_3 6,068. Dabei gilt als Einheit der Leitungsfähigkeit die einer Normallösung von Salpetersäure zu 1 Aeq. auf einen Liter (specifischer Widerstand 4,59 Ohm bei 0°). Die Zunahmen für die vier ersten Salze sind nahezu gleich, die für das Natriumnitrat ist kleiner. Bouty führt dies auf den Umstand zurück, daß die vier Salze mit Salpetersäure chemische Verbindungen eingehen, welche Ditté¹⁾ im krystallisirten Zustande dargestellt hat, während für das salpetersaure Natron entsprechende Verbindungen nicht existiren. — Der Zusatz von Wasser zu rauchender Salpetersäure hat eine demselben nahezu proportionale Vermehrung der Leitungsfähigkeit der Säure zur Folge, für je $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ um 0,456 bis zur Zusammensetzung $\text{HNO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Sodann steigt die Leitungsfähigkeit um 0,147 für $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ bis zur Zusammensetzung $\text{HNO}_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ und erreicht ein Maximum bei $\text{HNO}_3 \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$, welches 2,709 der vorhin definirten Einheit beträgt. Weiterhin nimmt die Leitungsfähigkeit wieder ab und erreicht den Werth Eins der Normallösung, der die Zusammensetzung $\text{HNO}_3 \cdot 53,53 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Aus diesem Verhalten folgert Bouty eine Veränderlichkeit des elektrolytischen Moleküls in der Lösung, den drei Phasen entsprechend, welche auch in der Polarisation von Platinelektroden durch die Elektrolyse ihren Ausdruck finden.

W. Ostwald²⁾ versucht, die von verschiedenen Chemikern und Physikern gegen die besonders von Planck und Arrhenius entwickelte Idee, daß die Elektrolyte in wässerigen Lösungen in meist ziemlich weitgehendem Maße in ihre Ionen dissociirt sind³⁾, erhobenen Bedenken als scheinbare hinzustellen. Es soll eine Verwechselung zwischen den Verwandtschaften, welche die Ele-

¹⁾ JB. f. 1879, 221 f. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 270. — ³⁾ JB. f. 1885, 260 f.; f. 1887, 265 f.

mente einer Verbindung zusammenhalten und denen, welche diese Verbindung anderen Stoffen gegenüber bethätigt, vorliegen, welche Verwechselung der Einsicht hinderlich ist, daß die Elektrolyte, Stoffe, welche meist leicht und schnell reagiren, also schwach zusammengehalten werden, sich leicht in ihre Ionen trennen. — Zur näheren Erläuterung einer Ausführung über den von Arrhenius ausgesprochenen Gedanken, daß das passive Verhalten der Ionen, welches dem Verhalten der betreffenden Elemente im freien Zustande vollkommen widerspricht, auf die enormen elektrischen Ladungen der Ionen zurückzuführen sei, wird von Ostwald ein physikalischer Versuch ausgeführt. Zwei mit Chlorkaliumlösung gefüllte Gefäße *A* und *B* werden isolirt aufgestellt und durch einen mit derselben Lösung gefüllten Heber verbunden; nähert man *A* einen negativ geladenen Körper, so wird *A* durch Influenz positiv, *B* negativ elektrisch, und bleiben so, wenn man erst den Heber, dann den influencirenden Körper entfernt. Das aber sei nicht anders zu erklären, als durch eine Ansammlung positiv elektrischer Kaliumatome in *A* und negativ elektrischer Chloratome in *B* während der Influenzwirkung und durch einen Ueberschuß unverbundener Kalium- resp. Chloratome in *A* und *B* nach der Aufhebung der Influenz. Die dissociirten Ionen sollen erst dann wie freie Elemente wirken, wenn man ihnen die Ladung nimmt, d. h. die Gefäße entladet. Weiter ist dann zu schliessen, daß schon von vornherein freie Ionen in der Lösung gewesen sein müssen, da die Wanderung der erst abzuscheidenden Ionen eine meßbare Zeit gebrauchen würde, während die Influenz momentan die Ansammlung bewirkt. Auch der in der galvanischen Combination Zink-Schwefelsäure-Platin an Platin abgeschiedene Wasserstoff muß vor der Schließung des Stromkreises vorhanden gewesen sein, da mit der Schließung auch momentan die Gasentwicklung erfolgt. Neben den physikalischen Thatsachen werden auch chemische Grundlagen für die Dissociationstheorie angeführt, vor allem Ostwald's eigene Arbeiten, als deren hier in Betracht kommendes Ergebniss die näherungsweise bestehende Proportionalität zwischen den Affinitätscoefficienten der Säuren und ihren Leitungsfähigkeiten hingestellt wird. Erstere Größen sieht die

Dissociationstheorie als die Maßzahlen für den Dissociationszustand der Säuren an, während andererseits auch die elektrolytische Leitungsfähigkeit im Wesentlichen durch die Anzahl der freien Ionen bestimmt ist. Daß die Proportionalität zwischen beiden physikalischen Constanten nur angenähert besteht, wird darauf zurückgeführt, daß auch die Wanderung der Ionen die Leitungsfähigkeit beeinflusst. In Consequenz dieser Auffassung wird als das genaueste Mittel, den *Dissociationszustand* eines *Elektrolyten* zu bestimmen, die Messung der elektrischen *Leitungsfähigkeit* empfohlen. Um das gesammte Verhalten der Leitungsfähigkeit binärer Elektrolyte auszudrücken, braucht man nur die Hypothese anzuerkennen, daß alle Stoffe in verdünnten Lösungen Gesetzen folgen, die den Gasgesetzen analog sind, wovon van't Hoff¹⁾ experimentelle Grundlagen gegeben hat. Die Einführung dieser Hypothese leitet zu einer Formel für binäre Elektrolyten: $\frac{m^2}{(1-m)v} = C$, wenn m die auf das Maximum bezogene Leitungsfähigkeit bedeutet, nämlich den Quotienten aus der Leitungsfähigkeit bei der Verdünnung v und dem Maximum der Leitungsfähigkeit; also $m = \frac{\mu_r}{\mu_\infty}$. Daß ein binärer Elektrolyt wirklich durch alle Verdünnungen denselben Werth für die Constante der obigen Formel ergibt, wird durch einige Beispiele belegt (*Essigsäure, Angelicasäure, α -Chlorisocrotonsäure, α -Oxysalicylsäure*). Es wird indessen schon jetzt angedeutet, daß später hier an dem bis heute bewährten Gesetz *Correcturen* anzubringen sein werden, um dem Molekularvolum und der inneren Reibung die erforderliche Rücksicht zu Theil werden zu lassen. Es werden am Schluß der Abhandlung Messungen an Buttersäure mitgetheilt, welche nach der obigen einfachen Formel kein constantes C ergeben, wohl aber, wenn statt v ein corrigirtes Volumen in Rechnung gezogen und mit den Reibungscoefficienten multiplicirt wird.

J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher²⁾ haben die

¹⁾ JB. f. 1887, 189 f. — ²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 777.

Wald (S. 382) aufgestellte Formel $m^2/(1-m)v = C$ an einer Reihe von Säuren geprüft und bestätigt. Dabei wurde für v das Volumen in Liter, in dem ein Grammmolekül gelöst ist, gesetzt und C als der Quotient aus dem beobachteten Leitungsvermögen μ demjenigen für unendliche Verdünnung berechnet, wobei μ_∞ aus dem maximalen Leitungsvermögen der Natriumsalze, die in verdünnten Lösungen schon nahezu vollkommen dissoziieren sollen, bestimmt wurde. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Beobachtungstemperaturen t , die maximalen Leitungsvermögen μ_∞ und die um 10 vermehrten Logarithmen der Constanten C , wie sie sich als Mittel aus den einzelnen Resultaten ergaben, verzeichnet.

	t	μ_∞	$10 + \log C$	t	μ_∞	$10 + \log C$
Essigsäure	14,1	316	5,250	19,1	335	5,937
Formelsäure	14,1	305	5,214	19,1	327	5,274
Phosphorsäure	—	—	—	19,1	307	5,921
Ammoniumsäure	14,1	303	5,848	—	—	—
Salzsäure	14,1	330	6,206	—	—	—
Chloroessigsäure	14,1	311	7,2	—	—	—

In einer anderen Abhandlung über die *Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Ionen und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit* bemerkt W. Ostwald zunächst, daß die Summe dieser

Wanderungsgeschwindigkeiten nur dann das Gesetz von Kohlrausch erfüllt, wenn das Leitungsvermögen der Verbindung ausdrückt, wenn das Leitungsvermögen für unendliche Verdünnungen gemeint wird, während sonst die Summe der Geschwindigkeiten mit einem den Dissoziationsgrad ausdrückenden Factor multiplicirt werden muß.

Würde man also die maximale Leitungsfähigkeit einer Verbindung und die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs erhalten können, so ließe sich die Geschwindigkeit des negativen Ions berechnen, und umgekehrt würde die Kenntniss der Geschwindigkeiten zur Berechnung des maximalen Leitungsvermögens dienen. Nun lassen sich die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Elemente aus den Ueberführungszahlen von Hittorf berechnen, so im Mittel für $K = 67,9$; $Na = 44,5$; $Cl = 73,5$; $H = 68,1$. Weiterhin berechnet sich aus dem Grenzwert der

molekularen Leitungsfähigkeit des Chlorwasserstoffs, 394, durch Subtraction der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors, diejenige des Wasserstoffs zu 320,5. Nach denselben Gesichtspunkten sind die *Wanderungsgeschwindigkeiten* der negativen Ionen einer Anzahl einbasischer Säuren aus den beobachteten Leitungsvorgängen ihrer Natriumsalze abgeleitet worden. Die nachfolgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Wanderungsgeschwindigkeiten μ der Anionen und gleichzeitig über die Unterschiede der Leitungsfähigkeiten der Natriumsalze bei 32 und bei 1024 Liter um zu zeigen, daß für sämtliche Salze diese Differenzen nahezu gleich 10 sind.

Anion der	μ	Δ	Anion der	μ
1. Ameisensäure	55,9	10,3	23. Trichlormilchsäure . .	33,1
2. Essigsäure	43,1	9,5	24. Brenzschleimsäure . .	32,2
3. Propionsäure	39,0	10,2	25. Benzoesäure	35,7
4. Buttersäure	35,4	10,0	26. o-Toluylsäure	34,6
5. Isobuttersäure	35,6	10,5	27. m-Toluylsäure	34,7
6. Valeriansäure	33,5	9,8	28. p-Toluylsäure	34,3
7. Capronsäure	32,1	9,6	29. α -Toluylsäure	34,5
8. Acrylsäure	39,5	10,7	30. o-Chlorbenzoesäure . .	35,5
9. α -Crotonsäure	36,7	9,8	31. m-Brombenzoesäure . .	35,4
10. β -Crotonsäure	36,9	9,6	32. o-Amidobenzoësäure . .	35,7
11. Angelicasäure	34,1	9,7	33. m-Amidobenzoësäure . .	34,6
12. Tiglinsäure	34,3	9,4	34. o-Nitrobenzoesäure . .	34,5
13. Hydrosorbinsäure . .	33,5	10,3	35. p-Nitrobenzoesäure . .	33,4
14. Tetrolsäure	40,4	10,0	36. Anissäure	33,3
15. Monochloressigsäure .	42,0	11,2	37. Zimmtsäure	32,0
16. Dichloressigsäure . .	40,1	9,9	38. Tropasäure	31,8
17. Trichloressigsäure . .	37,5	9,6	39. Phenylpropionsäure . .	32,2
18. α -Chlorisocrotonsäure	36,6	10,8	40. Mandelsäure	33,0
19. β -Chlorisocrotonsäure .	36,6	10,6	41. Phenylglycolsäure . . .	32,7
20. β -Chlorisocrotonsäure	36,4	10,5	42. Succinursäure	31,3
21. Glycolsäure	42,3	10,7	43. Phtalsäure	29,3
22. Milchsäure	37,6	10,2	44. Phtalamylsäure	29,0

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, daß isomere Ionen gleich schnell wandern, so bei 4. und 5.; 9. und 10.; 11. und 12.; 18. und 19.; 26. bis 29.; 32., 33.; 34., 35.; 36., 40. und 41.; 37. und 38.; ferner, daß mit zunehmender Anzahl der im Ion enthaltenen Atome die Wanderungsgeschwindigkeit abnimmt, worin die homologen Verbindungen 1. bis 7., 8. bis 13., 21. und 22., 25.

die 29. den Beleg geben. Die Unterschiede für je ein CH_2 werden um so kleiner, je zusammengesetzter die Ionen sind. Auch hat die Natur der zusammensetzenden Elemente einen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der indessen nur bei den einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist.

Bezüglich einer Abhandlung von G. Jäger¹⁾ über die *Bestimmung von Molekulargrößen auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit* von Salzlösungen vgl. den vorigen JB.²⁾

Derselbe³⁾ hat in der oben genannten Abhandlung für die molekularen *Leitungsfähigkeiten* L und L_1 zweier von einander verschiedener *Salzlösungen*, den *Molekulardurchmesser* δ des Lösungsmittels und die Molekulardurchmesser der Ionen d, d', d_1, d'_1 eine Beziehung aufgestellt:

$$L/L_1 = \left(\frac{1}{(d + \delta)^2} + \frac{1}{(d' + \delta)^2} \right) \left(\frac{1}{(d_1 + \delta)^2} + \frac{1}{(d'_1 + \delta)^2} \right).$$

aus dieser Formel lassen sich folgende Konsequenzen ziehen: 1) Wenn man δ dadurch variiren läßt, daß der Reihe nach verschiedene Lösungsmittel angewandt werden, so nähert sich mit wachsendem δ der Quotient L/L_1 der Einheit. 2) das Verhältniß der molekularen Leitungsfähigkeiten zweier Salzlösungen ist von der Temperatur unabhängig. Combinirt mit der Kohlrausch'schen Beziehung zwischen Leitungsvermögen und Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ergibt die Formel 3), daß das Verhältniß der molekularen Leitungsfähigkeiten der Lösungen zweier Salze, die ein gemeinsames Ion besitzen, um so weniger von Eins verschieden ist, je größer die molekularen Leitungsfähigkeiten dieser Salze sind. Zum Beweise für die erste Folgerung wurden Messungen von Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen in Alkohol, Glycerin und Zucker mitgetheilt.

P. Walden⁴⁾ hat in einer früheren Untersuchung⁵⁾ nachzuweisen gesucht, daß die Zunahme der auf äquivalente Mengen bezogenen elektrischen Leitungsfähigkeit von Neutralsalzen in

¹⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 614. — ²⁾ JB. f. 1887, 314. — ³⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 1329. — ⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 49. — ⁵⁾ JB. f. 1887, 312.

wässrigen Lösungen bei Verdünnung von 32 Liter auf 1024 den Werthigkeitscoefficienten der Säure und Basis sowie Constanten C , welche für Natron- und Kalisalze im Mittel beträgt, proportional ist. Diese Beziehung wurde benutzt aus Beobachtungen des Leitungsvermögens bei verschiedenen Verdünnungen die Größe A der Zunahme im Leitungsvermögen zu bestimmen für Salze von Säuren, deren Constitution Werthigkeit nicht unzweideutig bestimmt sind, um eben an den Werthigkeitscoefficienten dieser Säuren einen Schluss zu ziehen. Die neuerdings vorliegenden Bestimmungen der Molekulargrößen von Salzen aus der Leitungsfähigkeit betreffen zunächst *metaarsenigsaures Natron*, welches sich im Leitungsvermögen wie ein Natronsalz zweibasischer Säuren verhält, die Metaarsenigsäure als ein Doppelmolekül betrachtet werden muß. Ferner soll orthoarsenigsaures Natron darthun, das bisher als Salze der dreibasischen Orthoarsenigsäure betrachtet Verbindungen vielmehr basische Salze des Dihydrats, $\text{HO}-\text{AsO}-\text{OH}$, sind, wonach die Orthoarsenigsäure eine Anhydride bildet zur Orthoborsäure und zur Schwefelwasserstoffsäure. Beim Erhitzen des Monokaliumarseniat resultirt das Kalium der Metaarsensäure. Aus der Unveränderlichkeit von A für beide Salze wird geschlossen, daß das Metaarseniat unter Aufnahme von Wasser sich glatt in das entsprechende Orthoarseniat umgewandelt hat: $\text{KAsO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KH}_2\text{AsO}_4$, wie auch Pyroarseniat des Natriums beim Lösen in Wasser sich vollständig unter Aufnahme von H_2O in Dinatriumarseniat zurückverwandelt. Die Leitungsvermögen der freien Arsensäure und der Phosphorsäure gehen einander vollkommen parallel bei allen Verdünnungsgraden; auch bei den Salzen beider Säuren bestehen weitgehende Analogien; als Erklärung hierfür wird angegeben, daß die Phosphor- als die Arsensäure eine dreiatomige zweibasische Säure sei, der Mekonsäure vergleichbar. Die drei ersetzten Wasserstoffatome seien nicht gleichwerthig, indem sie sämtlich eine verschiedene Stellung zum Phosphor- resp. Arsenatom nehmen. — Von weiteren Schlussfolgerungen ist zunächst zu führen, daß die Fluorwasserstoffsäure nicht, wie vielfach

genommen wurde, eine zweibasische Säure, sondern eine einbasische, HFl , ist; dafs auch die *Jodsäure* nicht als zweibasische Säure anzusehen, sondern wie Chlorsäure und Bromsäure einbasisch ist; ferner, dafs sich die *Perjodsäure* als vierbasisch und zehnamig darstellt. *Chromsäure* erweist sich als zweibasisch; ihre Salze sind unbeständiger als die isomorphen Sulfate, leiten aber besser; saure Salze von der Form RHCrO_4 existiren nicht. Endlich soll sich die Dibasicität der *Platincyanwasserstoffsäure* wie der *Platinchlorwasserstoffsäure* als zweifellos ergeben, während *Chromcyanwasserstoffsäure* analog der *Ferricyanwasserstoffsäure* eine dreibasische Säure ist.

Negreano¹⁾ benutzt die Veränderung, welche die elektrische Leitungsfähigkeit einer Mischung aus äquivalenten Mengen von Alkohol und Essigsäure erfährt, zur *Messung der Geschwindigkeit der Esterbildung*. Sei α der umgesetzte Bruchtheil, R_a und R der Widerstand, welchen die Flüssigkeitsmischung zeigt, resp. ursprünglich besafs, k eine Constante, so soll $\alpha = k \frac{R_a - R}{R}$ sein.

Mittelst der Schlufsfolgerungen, welche sich so aus der Leitungsfähigkeit ziehen lassen, werden die bekannten Erfahrungen über die Esterbildung bestätigt.

E. Bouty und L. Poincaré²⁾ haben die elektrometrische Methode zur Bestimmung *elektrolytischer Widerstände* auf geschmolzene Salze anwendbar gemacht, indem Sie folgende Einrichtungen trafen. Die sehr kurze, dicke, mit Asbest umwickelte Röhre, welche das Salz enthält, hat die Form der gewöhnlichen, sich nach beiden Seiten erweiternden Widerstandsgefäfsse. Die Zuleitung der Elektrizität erfolgt durch Asbestdochte, welche einerseits in das geschmolzene Salz, andererseits in ein Gefäfs mit der Lösung des Salzes tauchen und mit dieser Lösung geränkt sind. Die Widerstandsröhre wird in einem Luftbade erhitzt. Die Zuleitung zu den Flüssigkeitsgefäfsen wird durch platinirte Platinelektroden vermittelt. — Um constante Verhältnisse zu erzielen, werden grofse Widerstände und grofse

¹⁾ Compt. rend. 106, 1665; 107, 173. — ²⁾ Dasselbst 107, 88, 332.

elektromotorische Kräfte benutzt. — Die nach dieser Methode durch Vergleichung mit einer Normallösung von Chlorkalium gemessenen specifischen Leitungsfähigkeiten von geschmolzenem salpetersaurem Kali und Natron lassen sich zwischen $t = 330$ und 550° durch die Formeln:

$$C_{KNO_3} = 0,7241 [1 + 0,005 (1-350)]$$

$$C_{NaNO_3} = 1,302 [1 + 0,00497 (1-350)]$$

darstellen; beide Salze haben demnach gleichen Temperaturcoefficienten. Gemische dieser Salze bestätigten die Annahme einer mittleren Leitungsfähigkeit, welche Annahme zu der Formel

$$c = (0,7241 p + 1,302 q) / (p + q) [1 + 0,005 (t-350)]$$

führt, wenn p und q die Gewichtsmengen der gemischten Salze sind.

W. Hampe¹⁾ theilt zahlreiche Versuche über die *electrolytische Leitungsfähigkeit der Haloidverbindungen* mit. Die untersuchten Substanzen waren chemisch rein und wasserfrei; meist wurden sie nur in geschmolzenem Zustande auf Stromleitung geprüft, zuweilen aber daneben Lösungen in wasserfreiem Aether. Alkohol und Schwefelkohlenstoff angewendet. Die geschmolzenen Haloidsalze von Li, Na, K, Rb, Cs charakterisiren sich als gute Leiter, ebenso $CuCl_2$, dessen alkoholische Lösung ebenfalls leitet. Die Lösung von $AuCl_3$ in Schwefelkohlenstoff leitet nicht; dagegen wird die ätherische Lösung durch Zersetzung des Chlors, die wässrige durch Abscheidung von Salzsäure leitend. $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ leiten geschmolzen, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2 leiten geschmolzen, ebenso in Alkohol und Aether. Geschmolzen und in alkoholischer Lösung leiten auch die Halide von Cd. $HgCl_2$ ist geschmolzen ein sehr schlechter Leiter, $HgBr_2$ und HgJ_2 aber leiten, diese ohne sichtbare Elektrolyse. $HgCl_2$ in Aether isolirt, Hg_2Cl_2 in zugeschmolzenen Glasröhren leitet im halbgeschmolzenen Zustande. BCl_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$ leiten nicht. Y_2Cl_6 leitet nicht, La_2Cl_6 leitet geschmolzen, $GaCl_3$ desgleichen. $GaCl_3$ auch, aber schlechter. $InCl_3$ und $TlCl$ leiten schwach.

¹⁾ Ber. (Ausz.) 1888, 161; Ann. Phys. Beibl. 12, 258.

Ti_4 , SiCl_4 , TiCl_4 , TiBr_4 , ZrCl_4 leiten nicht, C_2Cl_6 geschmolzen, et, ThCl_4 geschmolzen, leitet ebenfalls, aber schlecht. SnCl_4 et nicht, ZnCl_2 geschmolzen sehr gut; PbCl_2 , PbBr_2 , PbJ_2 , n geschmolzen und pulverförmig. VCl_4 isolirt, VCl_3 leitet Wasser gelöst, schwach in Alkohol; VOCl_3 isolirt. NbCl_5 rt geschmolzen, Di_2Cl_6 geschmolzen leitet sehr gut, TaCl_5 t; PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , PBr_3 , PBr_5 , PJ_3 , PJ_5 , AsCl_3 isoliren; I_2 leitet geschmolzen schwach; SbCl_3 , SbJ_3 isoliren; SbBr_3 , I_2 leiten schwach. BiCl_3 und BiCl_5 , BiBr_3 und BiBr_5 leiten geschmolzen gut, Cr_2Cl_6 leitet nicht, CrCl_3 leitet und scheidet m ab. MoCl_5 isolirt; in wässriger Lösung ist es wohl zer- . MoCl_3 in Aether leitet nicht, wohl aber in Alkohol. U_2Cl_7 in Aether leitet nicht; in Alkohol ist die Lösung sauer giebt am negativen Pol blaues Oxyd. MoOCl_4 leitet nicht; U_2Cl_7 in Aether wird secundär zerlegt. WCl_6 , WCl_5 , WCl_4 , Cl_4 leiten nicht; UCl_4 und UO_2Cl_2 leiten geschmolzen; J_2O_5 Alkohol leitet, wahrscheinlich durch secundäre Processe. , S_2Cl_2 leiten nicht, Se_2Cl_2 etwas, SeCl_4 in Aether nicht. I_2 , TeCl_4 , TeJ_2 leiten. HCl , HBr , HJ leiten bekanntlich t. MnCl_2 und FeCl_2 leiten, Fe_2Cl_6 und Al_2Cl_6 nicht. I_2 und NiCl_2 geschmolzen leiten, CsCl_4 leitet nicht, GeCl_4 sowenig.

M. Bellati und S. Lussana¹⁾ berichten über einige elektrische Versuche, die *Selenüre des Kupfers und Silbers* betreffend. Selenüre Cu_2Se und Ag_2Se wurden in Stangen gegossen und deren Enden Platindrähte eingeschmolzen. Ein durchgeleiteter m brachte nicht, wie z. B. beim Schwefelkupfer, eine Zerng hervor und es trat keine Widerstandsänderung ein, wenn Selenstange mit durch ammoniakalische Kupfervitriollösung in einem Licht bestrahlt wurde. Der Widerstand von Kupfer- nür steigt bei der Erwärmung bis zu einer Temperatur von 98,8°, fällt wieder bis zu einem relativen Minimum bei 3° und steigt darauf wieder bis zu 171°. Beim Erkalten len nicht genau die früheren Werthe erreicht, wohl aber

¹⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 268.

annähernd bei erneutem Erwärmen. Selen Silber zeigt bis 100° steigenden Widerstand; derselbe bleibt constant bis 120°, erhält an dieser Stelle eine plötzliche Zunahme und steigt weiterhin bis 200,4°. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich im thermoelektrischen Verhalten der Thermoэлеmente aus den Selenmetallen und Neusilber. Der Thermostrom in Elementen mit Blei geht vom Selen Silber zum Blei durch die erwärmte Löthstelle und vom Blei zum Selenkupfer.

S. Arrhenius¹⁾ theilt einige Versuche über die *Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloïdsalze des Silbers* mit. Eine mit zwei Silberdrähten umwickelte Glasplatte wurde mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber oder Bromsilber bestrichen und diese so lange erwärmt, bis sie zu einer dünnen Haut eingetrocknet war. Die Platte wurde mit einem undurchsichtigen Schirm mit verticalem Spalt bedeckt und auf diese wirkte ein lichtstarkes Sonnenspectrum, während die Silberdrähte mit einem Spiegelgalvanometer und mit einer Batterie von 40 Clark'schen Elementen verbunden wurde. Der Ausschlag des Galvanometers wurde durch die Beleuchtung vergrößert. Arrhenius zeichnete für die verschiedenen Theile des Spectrums die durch die Lichtwirkung hervorgebrachten Ausschläge auf und erhielt so Curven, welche ähnliche Verhältnisse zeigen, wie diejenigen von Eder²⁾ für die photochemischen Wirkungen. — Auf die an diese Versuche geknüpften theoretischen Andeutungen können wir nicht näher eingehen.

Nach T. P. Bruce Warren³⁾ zeigt *Erdnussöl (Arachisöl)* ein erhebliches Leitungsvermögen bei der Erwärmung. In einem Reagirglase zwischen zwei Silberelektroden wirkt schon die Erwärmung mit den Fingern oder die Bestrahlung mit einem Nachtlicht aus 60 cm Entfernung auf das Leitungsvermögen des Oeles ein.

E. Duter⁴⁾ beobachtete, dafs der Strom einer 100 paarigen Volta'schen Säule oder einer Batterie von neun Leyden

¹⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 831. — ²⁾ JB. f. 1885, 349.

³⁾ Chem. News 58, 259. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 886.

Flaschen durch Schwefel geleitet werden konnte, der aus sehr reinen Schwefelkrystallen zwischen Elektroden aus Platin oder Gold in einer Glasröhre geschmolzen worden war. Die Elektroden polarisirten sich dabei.

Die Untersuchung von E. Warburg und F. Tegetmeyer¹⁾ über die *elektrolytische Leitung des Bergkrystalles* betrifft die von ihnen nachgewiesene Erscheinung, dass eine senkrecht zur Hauptaxe geschnittene Platte aus Bergkrystall unter längerer Einwirkung einer nach der Hauptaxe gerichteten grossen elektromotorischen Kraft bei etwa 230° eine permanente Veränderung erleidet, bei welcher sie das elektrische Leitungsvermögen zum grössten Theil einbüsst²⁾. Ein Zusammenhang dieser Erscheinung mit optischen oder pyroelektrischen Veränderungen des Quarzes konnte nicht nachgewiesen werden. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich vornehmlich mit den Ursachen, welche die auffällige Polarisation und den Verlust des Leitungsvermögens bedingen, und sie gelangt zu dem Resultat, dass der Bergkrystall in der Richtung seiner Hauptaxe bei höherer Temperatur *elektrolytisch* leitet, ungefähr so gut wie gewöhnliche Gläser. Hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit der Annahme, dass der Bergkrystall Natrium oder ein durch Natrium ersetzbares Metall enthalte, welche Annahme darin ihre Stütze findet, dass bei der Elektrolyse einer senkrecht zur Axe geschnittenen Platte, der die Elektrizität durch eine Anode von Natriumamalgam zugeführt wird, Natrium nach Mafsgabe des Faraday'schen Gesetzes durch die Platte hindurchwandert, während ihr Gewicht ungeändert bleibt. Es wird weiter die Meinung vertreten, dass Natronsilicat im Bergkrystall ähnlich verbreitet sei, wie ein Salz in seinem Lösungsmittel; jedoch wurde durch chemische Analyse höchstens $\frac{1}{2100}$ des Krystallgewichtes an Natriumsilicat gefunden. — Gegenüber elektromotorischen Kräften, welche in Richtungen senkrecht zur Hauptaxe wirken, verhält sich *Quarz* als ein ausgezeichnete Isolator, auch bei höheren Temperaturen. Das verschiedene Verhalten in den beiden zu einander senkrechten Richtungen wird

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 455. — ²⁾ JB. f. 1887, 275.

im Anschluß an die Clausius'sche Theorie der Elektrolyse²⁾ erklären versucht, indem angenommen wird, daß in dem voll keinem Strom durchflossenen Krystall ein Austausch der Ionen von Molekül zu Molekül nur in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe stattfindet.

H. v. Helmholtz¹⁾ macht in einem Nachtrag zu Seiner, in den *Annalen der Physik* wieder abgedruckten Abhandlung über die *Elektrolyse des Wassers*²⁾ darauf aufmerksam, daß die durch Seine Untersuchung nachgewiesene Erhöhung der elektromotorischen Gegenkraft von Zellen, in denen die Entwicklung der Gasbläschen erschwert ist, die altbekannte und auffallende Thatsache des Unterschiedes zwischen der elektromotorischen Kraft des Zinkplatin- und des Zinkkupferpaares in verdünnter Schwefelsäure zu erklären geeignet ist. Nimmt man an, daß sich Wasserstoffblasen leichter an Platin als an positiveren Metallen entwickeln, so muß das Zinkplatinpaar die höhere Gegenkraft zeigen, da nach der thermochemischen Theorie die Neuausscheidung von Wasserstoff in die stark mit Wasserstoff beladene Flüssigkeit an der Kupferelektrode mehr chemische Arbeit erfordert, als diejenige in der weniger Gas enthaltenden Flüssigkeit an Platin.

C. H. Draper³⁾ faßt die Ergebnisse einer Studie über die *Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure* dahin zusammen, daß die elektromotorische Kraft der Polarisation von der Stromstärke abhängt, so lange diese unter einem gewissen Werthe bleibt und mit derselben, jedoch langsamer als sie, wächst, daß ferner ein Maximum der Polarisation erreicht wird, jenseits welchem die Steigerung der Stromstärke keine Erhöhung der Polarisation zur Folge hat. Die elektromotorische Kraft der Polarisation wurde durch die Temperatur beeinflusst und wächst um etwa 1 Proc., wenn die Temperatur um 4° steigt.

C. Fromme⁴⁾ studirte die Frage, in welcher Weise das

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 737. — ²⁾ JB. f. 1887, 318. — ³⁾ Phil. Mag. [6] 25, 487. — ⁴⁾ Ann. Phys. [2] 33, 80.

Maximum der galvanischen Polarisation von Platinelektroden in Schwefelsäure von der Grösse der Elektroden und von der Concentration der Säure abhängig ist, wozu besonders der Umstand forderte, daß Buff mit dünnen Drähten 3,31 Dan. als Minimum der Polarisation erhielt, während bei den meisten Versuchsungen mit Blechen nur 1,97 bis 2,56 Dan. erhalten wurden. Wir müssen uns auf die Wiedergabe der wichtigsten Resultate dieser Untersuchung beschränken. 1. Die Abhängigkeit der Polarisation von dem Procentgehalt der Schwefelsäure ist bei sehr kleinen Concentrationen sehr verwickelt; bei grösseren Concentrationen nimmt die Polarisation zu, wenn die Concentration wächst; eine Ausnahme findet bei kleiner Anode statt. 2. Als zur Verdünnung benutzte, destillirte Wasser hat nur bei kleinsten Concentrationen Einfluß auf die Höhe der Polarisation. 3. Das Gesetz, nach welchem sich die Polarisation mit Concentration ändert, ist wesentlich auch durch die Grösse der Elektroden bestimmt und gestaltet sich am wenigsten einseitig, wenn die Anode klein ist. 4. Die Grösse der Elektroden bestimmt ganz wesentlich auch die Höhe der Polarisation, und die äußerste Grenze bei Concentrationen zwischen 0,18 und 1 Proc. sind:

Bei grosser Kathode und grosser Anode	1,94	und	2,43	Dan.
„ kleiner „ „ „	1,45	„	2,98	„
„ „ „ „ kleiner „	1,90	„	4,18	„
„ grosser „ „ „	1,89	„	4,31	„

Der Widerstand eines durch einen starken constanten Strom durchflossenen Voltameters nimmt mit wachsender Concentration der Säure ab, erreicht ein Minimum bei etwa derselben Concentration, bei welcher die Beobachtung mit Wechselströmen die kleinsten Werthe ergeben hat, und nimmt darauf wieder zu. Bei kleiner Anode aber nimmt der Widerstand dann noch weiter zu.

Auch im Uebrigen bedingen die durch den Strom an den Elektroden hervorgerufenen Concentrationsänderungen und sonstigen secundären Vorgänge Abweichungen von dem Widerstandsgesetz der Schwefelsäure.

F. Streintz¹⁾ hat im Anschluß an frühere Untersuchungen über die *galvanische Polarisation*²⁾ die H- und O-Polarisation eines Schwefelsäurevoltameters mit Elektroden von *Quecksilber, Gold, Palladium* und *Platin* studirt. Die Resultate lassen keinen nutzbringenden Auszug zu.

Derselbe³⁾ sucht in einer Arbeit über die *elektromotorische Gegenkraft des Aluminiumvoltameters* die Thatsache, daß die *Polarisation* einer Aluminiumanode ziemlich proportional mit der elektromotorischen Kraft der polarisirenden Kette bis zu Werthen von 17 Volts und wahrscheinlich noch weiter ansteigt, durch eine condensatorische Wirkung zu erklären. Das an der Anode gebildete Aluminiumsuboxyd soll dabei die Rolle des Dielektricus vertreten, während die Condensatorplatten aus der metallischen Anode und der durch die andere Elektrode zur Erde abgeleiteten Flüssigkeitsschicht bestehen. Es dürfte indessen die Möglichkeit einer anderen Erklärung, welche durch die vorstehend besprochene v. Helmholtz'sche Arbeit nahe gelegt wird, nicht außer Acht gelassen werden.

W. Ramsay⁴⁾ beschreibt einige Versuche mit Grove'scher Gasbatterie.

Von W. Peddie⁵⁾ liegen Untersuchungen über den *Uebergangswiderstand* an der Oberfläche von *Platinelektroden* und die Wirkung condensirter Gasschichten vor.

F. Richarz⁶⁾ wendete sich in zwei Mittheilungen über die *elektrolytische Entstehung von Ueberschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd an der Anode* gegen die Polemik M. Traube's⁷⁾.

Negrenew⁸⁾ studirte die *Elektrolyse* sauren Wassers zwischen einer Elektrode von Platin und einer von Aluminium durch Inductionsströme.

G. Maneuvrier und Chappuis⁹⁾ theilen einige Versuche über die *Elektrolyse mittelst alternirender Ströme* mit, welche sich

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 465; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 686; 96, 89.
— ²⁾ JB. f. 1887, 315. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 35, 751. — ⁴⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 212. — ⁵⁾ Dasselbst, S. 381. — ⁶⁾ Ber. 1888, 1069, 1682. — ⁷⁾ JB. f. 1889, 318, 319. — ⁸⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 694. — ⁹⁾ Compt. rend. 106, 171, 107, 81, 92.

auf die Zersetzung von angesäuertem Wasser, den Niederschlag von Kupfer aus Kupfersulfatlösung und auf die schon mehrfach beobachtete Erscheinung, daß zuweilen an den Elektroden eines Schwefelsäurevoltameters Explosionen des elektrolytisch entwickelten Knallgases eintreten, beziehen. Bezüglich des letzteren Gegenstandes erhebt E. Drechsel¹⁾ Prioritätsansprüche²⁾.

Wohlwill³⁾ bespricht einige *secundäre Wirkungen bei der Elektrolyse von Kupfersalzlösungen*, aus welchen zuweilen Kupferpulver an der Anode ausgeschieden wird.

Nach A. Soret⁴⁾ enthält *elektrolytisch dargestelltes Kupfer* stets eine gewisse Gasmenge als Occlusion, zum weitaus größten Theile Wasserstoff mit geringen Mengen von Kohlensäure und einer Spur Kohlenoxyd gemischt. Die Menge des occludirten Gases richtet sich nach der Temperatur und dem Säuregehalt der Kupfervitriollösung, womit auch die Plasticität des Kupfers zusammenhängt.

S. Pagliani⁵⁾ studirte die Verhältnisse, unter denen sich bei der *Elektrolyse von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Eisenvitriol* zwischen Elektroden von dem betreffenden Metall an der Anode Krystalle des Salzes bilden.

W. W. H. Gee und H. Holden⁶⁾ theilen eine Reihe von Beobachtungen über *Elektrolysen* mit, zunächst über Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeit in der Nähe der Elektroden, welche zu Strömungen in der Flüssigkeit Veranlassung geben, sodann über Erscheinungen der unipolaren oder irreciproken Leitung.

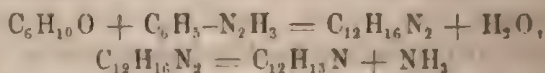
G. Berson und A. Destrem⁷⁾ beschreiben einige die *Elektrolyse von Kalilösungen* zwischen Elektroden aus Platin und Kupfer begleitende Erscheinungen. Die Beobachtungen betreffen das Volumen des abgeschiedenen Sauerstoffs, die Oxydation der Kupferelektroden u. s. w.

G. Gore⁸⁾ hat eine Reihe von *alkoholischen und ätherischen*

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 75. — ²⁾ JB. f. 1879, 141; f. 1882, 161. — ³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 871. — ⁴⁾ Compt. rend. 107, 733. — ⁵⁾ Ann. Phys. Beibl. 2, 211; Chem. Centr. 1888, 437 (Ausz.). — ⁶⁾ Phil. Mag. [5] 25, 276; 26, 36; Chem. News 57, 229. — ⁷⁾ Compt. rend. 106, 1794. — ⁸⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 381.

Lösungen metallischer Salze elektrolysirt und giebt an, daß die selben sich viel weniger als die wässerigen Lösungen zum Ausfällen der Metalle eignen. Am besten liefs sich die alkoholische Lösung von Chlorkobalt verwenden.

E. Drechsel hat früher die bei der *Elektrolyse des Phenols* mit Wechselströmen entstehenden Substanzen untersucht, soweit sie durch Destillation aus der Flüssigkeit zu erhalten waren¹⁾. Nunmehr hat Er auch das abdestillierte Phenol zur Untersuchung gezogen²⁾ und daraus eine Verbindung, $C_{12}H_{13}N$, erhalten, welche mit dem *Hydrocarbazol* von Gräbe und Glaser³⁾ isomer, aber nicht identisch sein soll. Er glaubt, daß diese Verbindung sich aus einer anderen, welche nicht rein zu gewinnen war, nämlich einer Verbindung von ketonartigem Charakter, $C_6H_{10}O$, durch die Einwirkung mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung nach den Gleichungen



gebildet habe. Für die mit Mesityloxyd isomere Verbindung $C_6H_{10}O$ wird der Name *Hydrophenoketon*, für $C_{12}H_{13}N$ der Name *Hydrophenanilid* vorgeschlagen. — Die weiteren Beobachtungen über die Entstehung der *fetten Säuren* bei der Elektrolyse des Phenols lassen keinen kurzen Auszug zu.

H. N. Warren⁴⁾ bedient sich einer einfachen Einrichtung, um auf elektrolytischem Wege dargestellte Gase zu verflüssigen. In dem einen Schenkel einer rechtwinkelig gebogenen, beiderseits geschlossenen Verbrennungsröhre von starkem Glase sind zwei kleine Platinplatten eingeschmolzen, zwischen welchen die in der Röhre eingeschlossene Flüssigkeit elektrolysirt wird. Der andere Schenkel der Röhre wird so stark abgekühlt, daß die *Verflüssigung der elektrolytisch abgeschiedenen Gase* in demselben stattfindet. — Wurde in dem gekühlten Schenkel noch eine kleine platinirte Platinplatte angebracht und verdünnte Schwefelsäure elektrolysirt, so traten von Zeit zu Zeit Explosionen des gebildeten

¹⁾ JB. f. 1884, 270. — ²⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 65. — ³⁾ JB. f. 1872, 662. — ⁴⁾ Chem. News 58, 127.

allgasen ein. Das hierbei entstehende Wasser roch nach Ozon und enthielt viel Wasserstoffsuperoxyd, welches bei Einführung in Wasser mit etwas Chromsäure und Aether sich durch eine blassblaue Färbung verrieth.

St. Cook¹⁾ berichtet über einige Beobachtungen, die die Wirkung von elektrischen Funken auf Mischungen von Stickoxyd und brennbaren Gasen. Ein Gemenge von gleichen Volumina Stickoxyd und Wasserstoff oder von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Wasserstoff wird durch genügend starke und lange Funken zur Explosion gebracht. Dagegen explodirt ein Gemenge von mehr als 10 Vol. Wasserstoff auf 6 Vol. Stickoxyd nicht mehr. Das Gebiet der Explosion hängt von der Weite der Eudiometeröhrchen ab, und die Zusammensetzung der Gase nach der Explosion variirt mit den Versuchsbedingungen. — Schwefelwasserstoff mit Stickoxyd explodirt leicht. — Aus Gemengen von Kohlenoxyd und Stickoxyd bildet sich Stickstoff und Kohlensäure.

J. H. Gladstone²⁾ beobachtete, daß aus einer Mischung von Weinsäure und Salpeter schneller Krystalle von Weinstein abgeschieden wurden, wenn ein elektrischer Strom durch die Mischung geleitet wurde, als beim ruhigen Stehenlassen. Aehnliche Einwirkungen des Stromes auf die Bildung chemischer Verbindungen wurde bei Mischungen von oxalsaurem Kalium oder Ammon mit schwefelsaurer Magnesia und anderen constatirt.

Von C. A. Mebius³⁾ liegen neue Untersuchungen über Disjunctionsströme⁴⁾ vor, durch welche er die von Edlund⁵⁾ aufgestellte und von ihm vertretene Annahme einer elektromotorischen Gegenkraft im Lichtbogen, im elektrischen Funken u. s. w. gegen die Angriffe, welche diese Theorie von verschiedenen Seiten erfahren hat, zu vertheidigen sucht.

Die Abhandlung von E. Lecher⁶⁾ über elektromotorische Gegenkräfte in galvanischen Lichterscheinungen wendet sich polemisch gegen die Auffassung Edlund's⁵⁾. Es werden viele Versuche

¹⁾ Chem. News 58, 130. — ²⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 128. — ³⁾ Dasselbat, 717. — ⁴⁾ JB. f. 1834, 255. — ⁵⁾ JB. f. 1834, 254; f. 1835, 205. — ⁶⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 992; Ann. Phys. [2] 33, 609.

mitgetheilt, als deren positive Ergebnisse die Sätze aufgestellt werden, daß für den elektrischen Funken die von Edlund behauptete und nur scheinbar nachgewiesene elektromotorische Gegenkraft sehr unwahrscheinlich und für den galvanischen Lichtbogen direct ebenfalls nicht nachgewiesen ist, daß die Potentialdifferenz der Elektroden mit ihrer Temperatur zusammenhängt und daß bei negativen Elektroden aus Eisen oder Platin die Entladung discontinuirlich wird.

J. Borgmann hat die im vorigen Jahresberichte besprochenen Versuche¹⁾ über die *Fortpflanzung des elektrischen Stromes durch die Luft* fortgesetzt²⁾. Die neuen Details der Untersuchungen sind für unsere Berichterstattung nicht geeignet.

A. Foeppl³⁾ sucht in einer Abhandlung über die *Leitungsfähigkeit des Vacuums* im Hinblick auf die entgegengesetzte Auffassung Edlund's⁴⁾ und Goldstein's⁵⁾ nachzuweisen, daß der elektrische Widerstand der Luft im sehr verdünnten Zustand außerordentlich groß sei. Seine Versuche waren in folgender Weise angeordnet: Zwei aus Glasröhren verfertigte Spiralen waren mit einander durch zwei gerade Glasröhren luftdicht verbunden, und die in diesem Röhrensystem eingeschlossene Luft konnte mit einer Quecksilberpumpe verdünnt werden. Ueber die eine Spirale wurde eine andere Spirale aus Kupferdraht mit vielen Windungen geschoben, durch diese ein galvanischer Strom periodisch geschickt, und über die zweite Glasspirale ein Magnetspiegel an einem Coconfaden aufgehängt. Es wurde erwartet, daß das Öffnen und Schließen des Stromes der Kupferspirale in der ersten Vacuumspirale eine Inductionswirkung ausüben würde, und der Inductionsstrom in der zweiten Vacuumspirale die Hülfe des Magnetspiegels zu beobachten sein werde. Aus den Fehlschlägen der Versuche aber schloß Foeppl, daß der Widerstand des Vacuums sehr groß sei.

E. Edlund⁶⁾ setzt dieser Schlußfolgerung mit Recht entgegen, daß sie ohne alle theoretische und experimentelle Beweise

¹⁾ JB. f. 1887, 273. — ²⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 393. — ³⁾ Ann. Phys. 33, 492. — ⁴⁾ JB. f. 1884, 254; f. 1885, 295. — ⁵⁾ JB. f. 1885, 256. — ⁶⁾ Ann. Phys. [2] 34, 786.

auf einer Annahme beruhe, welche den Gasen dieselbe Inductions-
constante beilege, wie den festen und flüssigen Körpern. Edlund
ergibt aus den Foeppl'schen Versuchen, daß die Inductions-
constante für die *Gase* viel kleiner ist, als für die übrigen Körper.

S. Arrhenius¹⁾ theilt in Verfolgung früherer Unter-
suchungen²⁾ über das *Leitungsvermögen beleuchteter verdünnter*
Luft neue Versuche mit, welche darthun sollen, daß die Luft
durch Bestrahlung mit geeignetem Licht elektrolytisch leitend
wird. Er betrachtet es dabei als Kriterium für elektrolytische
Leitung, im Gegensatz zur metallischen, daß zwei verschiedene
Metalle, welche in einen Elektrolyten eingeführt und außerhalb
desselben metallisch verbunden werden, einen Strom geben und
bildet die Stütze Seiner Auffassung in der Beobachtung, daß
zwei verschiedene Drähte, die in die durch geeignete Mittel
leitend gemachte verdünnte Luft gebracht wurden, wirklich eine
Potentialdifferenz von erheblicher GröÙe zeigten.

K. Wesendonck³⁾ hat die Experimente über die *Leitungs-
fähigkeit stark evacuirter Räume*, welche Krajewitsch gegen die
Ansicht von Edlund, daß der Widerstand des Vacuums vom
Abstand der Elektroden unabhängig sei, geltend machte⁴⁾, unter
geänderten Versuchsbedingungen wiederholt, ohne eine Entschei-
dung der streitigen Frage zu erreichen.

E. Wiedemann und H. Ebert⁵⁾ haben die Versuche von
H. Hertz⁶⁾ über den *Einfluss des Lichtes auf die elektrischen*
Entladungen mit dem besten Erfolge wiederholt und erweitert.
Sie bedienten sich statt einer erregenden „activen“ Funkenstrecke
des elektrischen Bogenlichtes und ersetzten die „passive“ Funken-
strecke des Inductoriums durch eine von den Polen einer
Holtz'schen Elektrisirmaschine abgezweigte, während die Zu-
leitungen zu derselben weitergeführt wurden zu den Kugeln
eines Funkenmikrometers. Diese wurden soweit aus einander
gezogen, daß die Entladung eben noch zwischen ihnen überging.
Dann fand der Ausgleich der Elektrizität sofort an der passiven

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 698. — ²⁾ JB. f. 1887, 328. — ³⁾ Ann. Phys. [2]
35, 450. — ⁴⁾ JB. f. 1884, 255. — ⁵⁾ Ann. Phys. [2] 33, 241. — ⁶⁾ JB.
f. 1887, 325.

Funkenstrecke statt, wenn ein Strahl der elektrischen Lampe darauf geworfen wurde. — Bei weiteren Versuchen wurde eine Geißler'sche Röhre in den Stromkreis eingeschaltet und deren Entladungen mit Hülfe eines rotirenden Spiegels beobachtet, während durch eine abwechselnd sich vorschiebende und zurückziehende Schirmvorrichtung die Beleuchtung der Funkenstrecke abgeschlossen oder zugelassen werden konnte. Es zeigte sich, daß nicht nur die in der Zeiteinheit stattfindende Zahl der Einzelentladungen, sondern überhaupt der ganze Charakter derselben von der Beleuchtung stark beeinflusst wurde. Bei der Beleuchtung war die Entwicklung des Anoden- und Kathodenlichtes in der Röhre durchaus regelmäßig, d. h. genau so, wie bei einer Zuleitung ohne Funkenstrecke. Das Beleuchten und Nichtbeleuchten wirkte gerade so, wie das Aus- und Einschalten einer Funkenstrecke. — Wurde statt der Geißler'schen Röhre ein passendes Telephon in den Stromkreis eingeschaltet (die Pole waren zur Erde abgeleitet), so gab dieses bei Beleuchtung einen gut bestimmbaren reinen Ton, während bei Abhaltung des Lichtes mehr ein Geräusch gehört wurde. — Ferner wurden Versuche unternommen, bei denen das Licht von der einen Platin- kugel der Funkenstrecke abgehalten wurde; die Lichtwirkung auf die Geißler'sche Röhre zeigte sich nur, wenn die negative Elektrizität an der beleuchteten Kugel eintrat. Auch das Telephon zeigte, daß die Beleuchtung der positiven Elektrode keinen Einfluß auf die Entladung hat. — Die Lichtwirkung auf die Geißler'sche Röhre ist vom Druck der Luft abhängig und bei einem Druck von 30 bis 40 cm Quecksilber am stärksten. Sie tritt auch bei Wasserstoff- und Kohlenstoffrohren ein. — Wiedemann sieht in dem Umstande, daß es nur die negative Elektrizität ist, welche eine Beeinflussung durch das Licht erkennen läßt, eine Bestätigung seiner Auffassung, daß den Kathodenstrahlen Undulationsbewegungen des Lichtäthers zu Grunde liegen von einer Schwingungsdauer, welchen dieselbe Größenordnung zukommt, wie den Lichtschwingungen ¹⁾.

¹⁾ JB. f. 1883. 195.

Eine zweite umfangreiche Abhandlung von E. Wiedemann und H. Ebert¹⁾ über *elektrische Entladungen in Gasen und Flammen* giebt eine Weiterführung der oben besprochenen Beobachtungen, welche vor Allem klarstellen sollte, ob man es bei der sogenannten Transversalentladung mit einer specifischen Lichtwirkung oder mit einer Stromwirkung zu thun hat. Zur näheren Untersuchung der Wirkung des Lichtes auf die Entladungerscheinungen im Allgemeinen wurden nunmehr auch die Erscheinungen in leuchtenden, Metaldämpfe enthaltenden Flammen mit in den Kreis der Betrachtung gezogen. Die Arbeit behandelt zunächst den Einfluss der Belichtung bei verschiedenen *Elektroden*; es wird hier constatirt, dass das *Platin* den anderen Metallen gegenüber eine besondere Stellung einnimmt, sofern sich bei ihm der Einfluss der Belichtung in hervorragendem Mafse zeigt. Die Untersuchungen des zweiten Theiles, die Transversalentladungen betreffend, suchen im Gegensatz zu Hittorf²⁾, der diesen Elektrizitätsübergang als eine Leitung erklärte, und zu Arrhenius, der diese Leitung als eine elektrolytische bezeichnete, zu zeigen, dass dieselbe nicht wohl als eine Leitung im gewöhnlichen Sinne des Wortes aufzufassen ist. Das Zustandekommen der secundären Entladung sei auf eine Erniedrigung der zum Elektrizitätsübergange nöthigen Spannung durch die Einwirkung der primären Entladung zurückzuführen. — Der dritte Abschnitt der Arbeit behandelt die Erscheinungen in Entladungsröhren, welche Verdünnungsspectra zeigen, der vierte das Verhalten der elektrischen Entladungen in gefärbten Flammen, welche sich durch die Untersuchung, auf deren Details einzugehen ihr Umfang verbietet, als *disruptive Gasentladungen* charakterisiren. — Auch bezüglich der theoretischen Erklärung der Versuchsergebnisse durch E. Wiedemann muss auf das Original verwiesen werden.

In anderer Richtung hat W. Hallwachs³⁾ die Hertz'schen Versuche erweitert und den *Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper* studirt. Er hing eine blank geputzte Zink-

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 209 bis 263. — ²⁾ JB. f. 1879, 140 f. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 33, 301.

platte an einem Isolirstativ auf, verband dieselbe mit einem Goldblatt-Elektroskop, lud beide elektrisch und beobachtete die Einwirkung des Lichtes an den Goldblättchen, indem Er das Licht einer Bogenlampe durch ein Marienglasfenster, welches in einer vor der Platte aufgestellten großen Zinkschirm angebracht war, auf die Platte fallen liefs. War diese negativ geladen, so beginnen die Goldblättchen lebhaft zusammenzufallen, sobald die Beleuchtung eintritt; auf eine positive Ladung macht sich die Einwirkung des Lichtes erst nach längerer Zeit bemerklich. — Eine Reihe von Versuchen dienen dem Nachweise, dafs diese Erscheinungen wesentlich durch die ultravioletten Strahlen hervorgerufen werden; rothe und ultraroth Strahlen erwiesen sich als ganz unwirksam. Elektrostatische Einwirkung der Bogenlampe ist nicht die Ursache der Erscheinung, da auch Magnesiumlicht diese herbeiführte. Versuche über die Absorption der Wirkung durch zwischengeschaltete, gut durchlässige und stark absorbirende Platten verboten ferner, die Ursache in materielle Theilchen zu suchen, welche vom Lichtbogen weggeschleudert werden. Dafs die Ursache in einer Veränderung der Oberflächeneinwirkung des geladenen Körpers zu suchen ist, zeigt sich deutlich bei Ersetzung der blanken Zinkplatte durch eine länger an der Luft gelegene; diese zeigte die Wirkung in viel geringerem Mafse. Auch die Natur des Metalles ist von Einfluß; *Eisen* zeigte die Wirkung schwächer als *Zink*, dieses schwächer als *Aluminium*.

Derselbe¹⁾ constatirte ferner, dafs blankgeputzte Platten von *Zink*, *Messing* und *Aluminium*, welche in einem zur Erde abgeleiteten, verrosteten Eisencylinder aufgehängt waren, durch Bestrahlung mit elektrischem Bogenlicht eine positive Elektrisirung annahmen. Die Ladungen wurden mittelst eines Elektrometers von geringer Capacität nachgewiesen.

Auch J. Borgmann²⁾ veröffentlichte einige Mittheilungen über den *Einfluß des Lichtes auf elektrische Entladungen*. Nach ihm soll die Strahlung einen Uebergangswiderstand an den Elektroden vermindern und dadurch den Durchgang der Elektricität

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 731. — ²⁾ Phil. Mag. [5] 26, 272.

erleichtern. Eine Wiederholung der Hallwachs'schen (S. 401) Versuche ergab, daß die Ladung während der Bestrahlung abnimmt, und zwar anfangs langsamer als später. Einige Versuche zeigten sogar eine Nachwirkung der Bestrahlung.

Auch F. Narr¹⁾ theilte einige Beobachtungen über die *Wirkung des Lichtes auf statische Entladungen* mit, bei denen Er die Platten des zu Seinen Untersuchungen über die Zerstreuung der Elektrizität verwendeten Condensators mittelst einer Magnesiumlampe beleuchtete.

Weiter liegen zahlreiche auf denselben Gegenstand bezügliche und verwandte Untersuchungen vor von E. Bichat und R. Blondlot²⁾, A. Stoletow³⁾, A. Righi⁴⁾, M. Hoor⁵⁾. Der fundamentale Versuch von Righi besteht in Folgendem. Eine Metallscheibe *A* und ein Drahtnetz *B* werden vertical und einander parallel aufgestellt, *A* mit dem einen, *B* mit dem anderen Quadrantenpaar eines Elektrometers und mit der Erde verbunden; leitet man *A* einen Augenblick zur Erde ab und beleuchtet es dann mit einer an ultravioletten Strahlen reichen Lichtquelle, so schlägt die mit einer 100paarigen Kupfer-Wasser-Zinkbatterie geladene Elektrometernadel um so stärker aus, je näher die Lichtquelle ist und je größer die Platten sind. — Stoletow verbindet die Metallscheibe mit dem negativen Pol der Batterie, das Netz und ein Galvanometer mit dem positiven Pol. Bei dieser Verbindung erhält man bei der Beleuchtung mit einer elektrischen Lampe durch das Netz hindurch einen bedeutenden Ausschlag; bei umgekehrter Verbindung dagegen einen sehr kleinen. Sind die Scheibe und das Netz von verschiedenem Metall, so combinirt sich der actino-elektrische Strom mit dem der Potentialdifferenz der beiden Metalle entsprechenden Strome. — Bichat und Blondlot ersetzen die Metallplatte durch eine verticale Glasplatte, über deren nach dem Netz zugekehrten Seite ein Wasserstrom aus einem isolirten Gefäß geleitet wird.

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 712. — ²⁾ Compt. rend. 106, 1349; 107, 557. — ³⁾ Dasselbst 106, 1149, 1593; 107, 91. — ⁴⁾ Dasselbst 107, 559; vgl. auch 106, 1349; Acad. de Lincei Rendic. 4, 16, 66, 185. — ⁵⁾ Wien. Akad. Ber. (Abh. II*) 97, 719.

Sie verbinden die Wasserschicht mit dem negativen Pol einer Volta'schen Säule von 80 Elementen, das Drahtnetz und den positiven Pol mit einem Galvanometer; dann bleibt die Nadel bei der Bestrahlung der Wasseroberfläche durch das Netz hindurch in Ruhe. Es wird angenommen, daß die Wasserschicht die wirksamen Strahlen durchläßt, da sie den Ausschlag des Galvanometers nicht vermindert, wenn man die Glasplatte durch eine Metallplatte ersetzt. — Auch eine mit benetztem Papier belegte Platte, ein befeuchtetes Metallnetz oder eine befeuchtete Gaze sollen nach Stoletow die Zusammenstellung gegen die Lichtwirkung unempfindlich machen; die Wirkung beruhe demnach auf einer Absorption der *ultravioletten Strahlen* durch die negative *Elektrode*. Concentrirte Lösungen von *Eosin* und *Fluoresceïn* in Ammoniak, die stark absorbiren, lassen die Lichtwirkung stark hervortreten, wenn sie vor die negative Elektrode gebracht werden. — Die Versuche von Righi, Stoletow, Bichat und Blondlot ergaben übereinstimmend, daß durch die *Beleuchtung* die *Luftschicht* zwischen den beiden Metallplatten leitend wird; nach Stoletow soll eine Art *unipolarer Leitung* vorliegen und der Widerstand der beleuchteten Luftschicht mit der *elektromotorischen Kraft* der Batterie wachsen. — Aus der Arbeit von Hoor, welcher die Versuche von Hallwachs wiederholt und erweitert hat, scheint hervorzugehen, daß die Elektroconvection wesentlich darin besteht, daß die Moleküle der an der Oberfläche der Metallplatte condensirten *Luft* schnell unter der Einwirkung der *Bestrahlung* von der Oberfläche entfernen und dadurch eine Abnahme der *negativen Ladung* bewirken.

W. C. Röntgen¹⁾ hat Versuche angestellt, welche die Frage nach der *Erzeugung einer elektrodynamischen Kraft durch Bewegung eines Diëlektricums* im homogenen elektrischen Felde entscheiden sollten. Die Möglichkeit einer solchen Wirkung läßt sich theoretisch ableiten; die Versuche, deren Anordnungen genau beschrieben werden, ergaben indessen keinerlei Resultat.

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 264; Berl. Ber. 1888, 23.

H. Hertz¹⁾ hat in Fortsetzung Seiner Experimentaluntersuchungen über die *Ausbreitung elektrischer Schwingungen im Raume*²⁾ neue Versuche angestellt, welche die Reflexion elektrodynamischer Wellenbewegungen von leitenden, ebenen Wänden und die Interferenz derselben augenscheinlich machen. Er benutzte hierbei die Fähigkeit der früher angewendeten, sehr schnellen Entladungsvibrationen eines primären Leiters, in einem secundären (secundären) Leiter, der durch eine kurze Funkenstrecke unterbrochen ist, eben solche Vibrationen zu erregen, in sich beide Leiter „in Resonanz“ befinden. Der secundäre Leiter war ein zum Kreise von 35 cm Radius gebogener Draht; die primäre Funkenstrecke wurde in 13 m Entfernung von der reflectirenden, durch einen Metallschirm leitend gemachten Wand des Beobachtungsraumes aufgestellt, und es wurden die im secundären Leiter auftretenden Funken beobachtet, wenn derselbe parallel oder senkrecht zur reflectirenden Wand gehalten und dieser allmählich entfernt wurde. Die Beobachtungen, deren Details in der Abhandlung eingesehen werden müssen, ließen un-
deutlich erkennen, daß die halbe Wellenlänge der Schwingungen im Luftraume etwa 4,8 m beträgt, daß also durch die Interferenz der sich von der primären Funkenstrecke ausbreitenden und der von der Wand reflectirten, elektrodynamischen Wirkung Maxima und Minima der Intensität entstehen. — In einer anderen Abhandlung über die *Einwirkung einer geraden elektrischen Schwingung auf eine benachbarte Strombahn*³⁾ berichtet Hertz die Vertheilung der elektrischen Kraft in der Nähe eines primären Leiters, welcher aus einem geraden Kupferdraht mit Zinkkugeln von 30 cm Durchmesser an den Enden bestand. Die Mittelpunkte der Kugeln waren 1 m von einander entfernt; die Funkenstrecke wurde in der Mitte des Drahtes gebracht, und die Untersuchung geschah mittelst eines Drahtkreises von 35 cm Radius, der bis auf eine kurze, durch eine Mikrometerschraube regulirbare Funkenstrecke geschlossen war.

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 609. — ²⁾ JB. f. 1887, 923 ff. — ³⁾ Ann. Phys. 34, 155.

Das durch die Beobachtung gewonnene Bild der *elektrischen Kraftvertheilung* veranlaßt Hertz, dieselbe durch das Zusammenwirken der von den Enden der primären Schwingung ausgehenden elektrostatischen und elektrodynamischen Kräfte zu erklären, von denen die ersteren in der Nähe der primären Schwingung überwiegen, während in größeren Entfernungen die Induction fast ausschließlich zur Geltung kommt. — Die Nothwendigkeit die Wirkungen der elektrostatischen und elektrodynamischen Induction aus einander zu halten, erschwert die Uebersicht über die vielleicht wichtigsten Untersuchungen von Hertz, welche darthun, daß die *elektrodynamischen Wirkungen* sich mit endlicher Geschwindigkeit ausbreiten¹⁾. Der Plan, welchen Hertz verfolgte, bestand darin, daß zunächst in einem geradlinig ausgespannten Drahte mit Hülfe der sehr schnellen Schwingungen eines primären Leiters regelmäfsig fortschreitende, elektrische Wellen erzeugt werden, und zweitens secundäre Leiter gleichzeitig der Einwirkung der durch den Draht fortgepflanzten und der durch die Luft fortgepflanzten directen Wirkung der primären Schwingung ausgesetzt und so beide Wirkungen zur Interferenz gebracht werden sollten; auch sollten solche Interferenzen in verschiedenen Abständen vom primären Strome hergestellt und derart ermittelt werden, ob die Schwingungen der elektrischen Kraft in größeren Entfernungen eine Phasenverzögerung gegen die Schwingungen in der Nähe aufweisen, womit eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit angezeigt sein würde. — Der bei den neuen Untersuchungen angewendete primäre Leiter bestand aus zwei quadratischen Messingplatten von 40 cm Seitenlänge, welche durch einen 60 cm langen Kupferdraht mit Funkenstrecke in der Mitte verbunden waren. Wieder wurden die Schwingungen durch die Entladungen eines großen Inductriums eingeleitet. Die Platten des primären Leiters standen vertical neben einander; hinter der einen wurde eine gleich große Platte aufgestellt und mit dieser ein 1 mm starker Kupferdraht verbunden, welcher aus dem Apparatenzimmer hinausgeführt und

¹⁾ Berl. Ber. 1888. 197; Ann. Phys. [2] 34, 551.

wa 60 m weit frei durch die Luft ausgespannt wurde. Zunächst liessen sich nun mit Hülfe des kreisförmig gebogenen secundären Leiters, der in der Nähe des freien Endes an dem Drahte entlang geführt wurde, Knotenpunkte der *elektrischen Wellenbewegung* am Drahte constatiren, und diese waren so gut bestimmbar, dass die halbe Wellenlänge der Schwingungen bequem gefunden werden konnte. Dieselbe ergab sich zu 2,8 m, entsprechend einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 200 000 km/sec. Diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist für alle Drähte die gleiche, wie sich aus der Bestimmung der Wellenlänge an anderen Drähten ergab. — Der zweite Theil der Untersuchung, betreffend die Interferenz der directen mit der durch den Draht fortgeleiteten Wirkung, in Entfernungen, welche von der primären Schwingung wuchsen, ergab, dass die Interferenz der Inductionswirkung mit den Drahtwellen nach je etwa 7,5 m ihr Zeichen wechselt, dass also nach Durchlaufung von je 7,5 m die elektrodynamische Wirkung je eine Welle im Draht überholt. Hieraus berechnet sich die halbe Wellenlänge der Fortpflanzung im Lustraum zu 15 m. — Ob die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der *elektrostatischen* und der *elektrodynamischen Kraft* gleich sind oder nicht, lässt sich mit Sicherheit aus den Beobachtungen nicht entscheiden; jedoch sieht Hertz in der Thatsache, dass die Gesamtkraft in keiner Entfernung vom Ursprung verschwindet, seinen Hauptgrund für die letztere Annahme, da bei gleicher Fortpflanzung eine Interferenz erwartet werden müsste. — Eine frühere Abhandlung von Hertz über *Strahlen elektrischer Kraft*¹⁾ bringt den Nachweis, dass die elektrischen Schwingungen wie die Lichtvibrationen von Spiegeln reflectirt und von Prismen gebrochen werden können. Wegen der immer noch grossen Wellenlänge der in den früheren Untersuchungen benutzten Schwingungen mussten mehr als zehnmal schnellere Schwingungen angewendet werden, was erreicht wurde durch eine Abänderung der die Funkenstrecke enthaltenden Leiters. Dieser bestand für die neuen Versuche aus einem cylindrischen Messingkörper von

¹⁾ Berl. Ber. 1888, 1297.

3 cm Durchmesser und 26 cm Länge, welcher in der Mitte seiner Länge unterbrochen wurde durch eine Funkenstrecke, deren Pole beiderseits durch Kugelflächen von 2 cm Radius gebildet waren. Als Inductorium diente ein kleiner Funkengeber; derselbe wurde durch Drähte mit Guttaperchaüberzug mit beiden Hälften des Leiters nahe den Polen verbunden. Zunächst wurden die Schwingungen von einem parabolischen Cylinder-Zinkblech, der eine Höhe von 2 m, eine Oeffnungsweite von 1 m und eine Tiefe von 0,7 m hatte, reflectirt, indem dessen primäre Leiters-Axe in die Brennpunktlinie dieses Hohlspiegels (Brennpunkt $12\frac{1}{2}$ cm) gestellt wurde. Die elektrische Vertheilung im Raum wurde mit einem secundären, eine Funkenstrecke enthaltenden Leiter geprüft, welcher nun hinter dem Spiegel und seitlich von demselben funkenlos blieb, während in der Richtung der optischen Axe die Funken bis zu Abständen von 5 bis 6 m wahrnehmbar blieben. — Bei einem anderen Versuche wurde die secundäre Funkenstrecke in der Brennpunktlinie eines dem ersten genau gleichen Hohlspiegels befestigt, um durch Gegenüberstellung der beiden Spiegel die Wirkung auf die Funkenstrecke auch bei größeren Entfernungen concentriren zu können; es traten dann bei Abständen von 16 m zwischen den Spiegeln noch deutlich Funken im secundären Leiter auf. Des Weiteren wurde die Schattenwirkung von leitenden Schirmen und die Durchlässigkeit von Isolatoren constatirt, auch Versuche unternommen, um die im optischen Sinne geradlinige Polarisation des elektrischen Strahles augenfällig zu machen. Der Nachweis der Brechung eines solchen Strahles wurde mit Hilfe eines Prismas aus sogenanntem Hartpech, dessen Grundfläche ein gleichschenkeliges Dreieck von 1,2 m Schenkellänge und einem brechenden Winkel von nahezu 30° war, während die Höhe 1,5 m betrug. Die von dem oben erwähnten Hohlspiegel ausgehenden elektrischen Strahlen wurden so gut durch das Prisma gebrochen, daß in Abständen von 5 bis 6 m das Prisma durch die secundären Leiter der um 34° von der ursprünglichen Richtung abgelenkte Strahl nachgewiesen werden konnte.

(Auerbach¹⁾) widerspricht in einer Abhandlung über die *Erzeugung des dynamoelektrischen Stromes* der vielfach verbreiteten Meinung, daß der remanente Magnetismus der Maschine zur Erzeugung des dynamoelektrischen Processes bei beliebiger Tourenzahl beliebig klein sein könne, und sucht experimentell zu demonstrieren, daß der Maschinenstrom sowohl bei einer Siemens'schen Ringmaschine als bei einer Trommelmaschine von Siemens und Halske erst bei einer bestimmten Tourenzahl auftritt, welche von der GröÙe des ursprünglich vorhandenen remanenten Magnetismus abhängt.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

Von C. L. Weber's²⁾ drei neue Methoden zur *Bestimmung der magnetischen Inclination* können wir nur hinweisen, da eine Beschreibung derselben ohne Erörterung ihrer theoretischen Begründung unmöglich ist.

Stefan³⁾ beweist in seiner Abhandlung über die *Herstellung von magnetischen Feldern* Folgendes. Es sei ein *Elektromagnet* gegeben, ähnlich dem Ruhmkorff'schen, also aus zwei gegenüberstehenden Eisencylindern mit gemeinsamer Mittelachse bestehend. Die Wirkung, welche die Eisenkerne im Mittelpunkte des Feldes ausüben, ist dann größer, wenn man den Enden der Eisenkerne eine abgestumpft conische Form giebt, als wenn man sie eben macht. Die stärkste Wirkung wird erzielt, wenn die Erzeugungslinien der Kegelflächen durch den Mittelpunkt des Feldes gehen und mit seiner Axe einen Winkel bilden, dessen Tangente $\sqrt{2}$ ist ($54^{\circ} 44'$). — Es werden Gleichungen angegeben, welche ein zwischen solchen Endflächen gelegenes magnetisches Feld in seinen Eigenschaften näher beschreiben, und es werden ferner die Einwirkung einer Durchbohrung der Eisenkerne,

Ann. Phys. [2] 34, 172. — ²⁾ Dasselbst 35, 810. — ³⁾ Wien. Akad. Abth. 97, 170.

wie sie für gewisse optische Untersuchung nothwendig wird, untersucht.

F. Stenger¹⁾ macht in einer Abhandlung zur *absoluten Messung homogener magnetischer Felder* auf eine neue Methode für diese Messung aufmerksam, welche die Feldstärken auf 0,1 Proc. genau sicher und bequem zu messen gestattet. Dieselbe beruht auf dem Umstande, daß die Tangente des Winkels, um welchen eine bifilar aufgehängte, vom Strom durchflossene Rolle, deren Windungsebenen vertical und ursprünglich den horizontalen Kraftlinien des Magnetfeldes parallel waren, gedreht wird der Feldstärke, Stromintensität und Windungsfläche direct, der Directionskraft des Bifilars aber umgekehrt proportional ist, weshalb sich die Feldstärke im absoluten Mafse bestimmen läßt, wenn die Directionskraft der Aufhängung, der Ablenkungswinkel, die Windungsfläche gefunden und die Stromstärke im absoluten Mafse bestimmt ist. Bezüglich der Einrichtungen, welche zur bequemen Messung dieser Gröfsen getroffen wurden, muß auf das Original verwiesen werden.

E. Dorn²⁾ theilt einige Beiträge zum Verhalten harter, *stark magnetisirter Stahlstäbe* gegen schwache magnetische Kräfte mit, welche indessen vorwiegend das Interesse des Physikers in Anspruch nehmen.

A. Tanakadate³⁾ mafs die mittlere Intensität der *Magnetisirung weicher Eisenstäbe* von verschiedener Länge im homogenen magnetischen Felde, welches durch eine auf eine Messingröhre gewickelte Solenoidspirale erhalten wurde und bei 1 Ampere 1390 C. G. S.-Einheiten betrug. — J. A. Ewing⁴⁾ hatte früher Stäbe untersucht, bei denen das Verhältnifs der Länge zum Durchmesser zwischen 300 und 50 variierte; deshalb wurden jetzt Stäbe genommen, bei denen dieses Verhältnifs kleiner ist. Auch wurden neben Stäben verschiedene Drahtbündel beobachtet. Es ergab sich unter anderem als ein wesentliches Resultat der Untersuchung, daß, wenn der Durchmesser etwa $\frac{1}{15}$ der Länge

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 912. — ²⁾ Dasselbst 35, 275. — ³⁾ Phil. Mag. [6] 26, 450. — ⁴⁾ Phil. Mag. 1885; in den JB. nicht übergegangen.

beträgt, das Moment des Stabes wesentlich unabhängig von der Dicke, somit auch unabhängig von der Masse des Stabes wird. — Bei Drahtbündeln ist das Moment bei wachsender Anzahl der Drähte nicht mehr proportional dieser Anzahl, sondern wird infolge der Wechselwirkung der Drähte allmählich constant; es blieb constant, als die Anzahl von 27 auf 41 wuchs.

J. A. Ewing und W. Low¹⁾ fanden bei einer Untersuchung über den Einfluss eines ebenen Querdurchschnittes auf die *magnetische Permeabilität von Eisenstäben* (Permeabilität = Verhältniss der magnetischen Vertheilung zur magnetisirenden Kraft), dass ein Eisenstab, welcher quer durchgeschnitten wird, ein geringeres Moment hat als vorher; das Moment wächst wieder, wenn der Stab dann in geeigneter Weise stark zusammengepresst wird, wobei wieder die ursprüngliche Grösse erreicht wird, wenn die auf einander liegenden Flächen vollkommen eben sind. Wird ein Goldblatt zwischen die Schnittflächen gebracht, so wird dasselbe Moment auch bei starker Zusammenpressung nicht wieder erreicht.

Dieselben²⁾ untersuchten den Verlauf der *Magnetisirung von Eisen und anderen magnetischen Metallen* in sehr starken Feldern.

Die Mittheilungen von P. Janet³⁾ über die Anwendung der transversalen Magnetisirung zur *Bestimmung des Magnetisirungscoefficienten* und von P. Ledeboer⁴⁾ über den *Einfluss der Temperatur auf die Magnetisirung* des Eisens können wir nur erwähnen.

G. Berson's⁵⁾ Experimentaluntersuchungen über die *Aenderungen der Magnetisirung eines Stahlstabes durch Stösse* können wir nur erwähnen, ebenso diejenigen von J. J. Thomson und H. F. Newall⁶⁾ über die Wirkung kleiner Längsrisse in Eisenstäben auf ihre Magnetisirung.

Peukert's Erklärung des Waltenhof'schen Phänomens der *anormalen Magnetisirung*⁷⁾ haben wir bereits besprochen⁸⁾.

¹⁾ Phil. Mag. [5] 26, 274. — ²⁾ Lond. R. Soc. Proc. 45, 40. — ³⁾ Compt. rend. 106, 200. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 129. — ⁵⁾ Dasselbst, S. 592; Ann. chim. phys. [6] 14, 404. — ⁶⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 496. — ⁷⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 832. — ⁸⁾ JB. f. 1887, 332.

C. Fromme¹⁾ macht bezüglich desselben Gegenstandes Prioritätsansprüche gegenüber Peukert geltend²⁾.

Eine Arbeit von W. Kohlrausch³⁾ über einen *Zusammenhang zwischen Magnetisirbarkeit und elektrischem Leitungsvermögen bei den verschiedenen Eisensorten und Nickel* knüpft an die zuerst von Gore⁴⁾, später von Barret⁵⁾ u. A. untersuchte Erscheinung an, daß ein Stab oder Draht aus Eisen nach Erhitzung bis zur halben Roth- oder Weißgluth sich nicht continuirlich zusammenzieht, sondern sich beim Uebergange von der hellen zur dunklen Rothgluth, wenn die verschwundene Magnetisirbarkeit sich wieder einstellt, plötzlich wieder ein wenig verlängert und erst dann bei fernerer Abkühlung sich continuirlich zusammenzieht. Als Ursache dieses Verhaltens ist jedenfalls eine molekulare Aenderung im Eisen anzunehmen, und es erschien deshalb wahrscheinlich, daß diese auch im Leitungsvermögen ihren Ausdruck findet, weshalb Kohlrausch gleichzeitig den Widerstand des erhitzten Drahtes und seine Magnetisirbarkeit beobachtete. Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich in den folgenden Sätzen zusammenfassen: Der specifische Widerstand von gewöhnlichem Eisendraht, Gufsstahl, chemisch reinem elektrolytischem Eisen und Nickel wächst mit zunehmender Temperatur erst langsam, dann weit schneller als bei nicht magnetisirbaren Metallen bis zu dem Zustande, bei welchem die Magnetisirbarkeit plötzlich verschwindet. In diesem Augenblicke biegt die Widerstandscurve scharf um, und der Widerstand wächst mit weiter zunehmender Temperatur nur noch sehr langsam. — Es scheint demnach ein Zusammenhang zwischen Magnetisirbarkeit und der elektrischen Leitungsfähigkeit dieser Metalle zu bestehen. Nabe vor dem plötzlichen Verschwinden der Magnetisirbarkeit nimmt letztere auffallend langsam ab. — Während bei Zimmertemperatur die *specifischen Widerstände* von Gufsstahl, gewöhnlichem Eisendraht und reinem Eisen zu 0,194, 0,149, 0,119 ermittelt wurden, sind dieselben im Moment des Verschwindens der Magnetisirbar-

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 236. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1883, 228. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 33, 42. — ⁴⁾ JB. f. 1870, 192. — ⁵⁾ Dasselbst 1874, 145; f. 1883, 230.

ist auf die Werthe 1,09, 1,07, 1,18 einander nahe gerückt. — Die Gore'sche Erscheinung der anomalen Ausdehnung beim Wiedereintritt der Magnetisirbarkeit zeigt außer Gussstahl und gewöhnlichem Eisendraht auch das chemisch reine Eisen; beim Nickel war sie nicht wahrnehmbar.

H. Tomlinson ¹⁾ hat eine ausführliche Untersuchung angestellt über die Temperatur, bei welcher Nickel anfängt, plötzlich seine magnetischen Eigenschaften zu verlieren. Das wesentliche Resultat der Untersuchung läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß die Permeabilität des Nickels mit wachsender Temperatur erst schneller, dann langsamer steigt und ein Maximum erreicht, dessen Temperatur um so niedriger liegt, je höher die magnetisirende Kraft ist. Der Verlust der Magnetisirbarkeit tritt erst bei höheren Temperaturen ein, als das Maximum der Permeabilität, und hier haben größere Kräfte auch eine Erhöhung der kritischen Temperatur zur Folge. — In einer zweiten Abhandlung ²⁾ entwickelt Tomlinson seine theoretischen Ansichten über die Ursachen des plötzlichen Verlustes der magnetischen Eigenschaften bei Eisen und Nickel, wenn sie bis zu gewissen Temperaturen erhitzt werden, wobei auch die Versuche von Ledeboer Berücksichtigung erfahren.

W. Hopkinson ³⁾ fand, daß die magnetischen Eigenschaften des Nickels durch Verunreinigungen erheblich modificirt werden. Sein Untersuchungsmaterial enthielt 95,15 Proc. reines Nickel und starke Beimengungen von Kobalt, Kupfer, Eisen und Kohle, geringere von Schwefel. Die magnetischen Kräfte mußten, um dieselbe Induction hervorzubringen, bedeutend stärker sein als bei reinem Nickel; die Magnetisirbarkeit verschwindet früher, bei etwa 310° u. s. w.

Ausführliche Untersuchungen von J. A. Ewing und G. C. Cowan ⁴⁾ über die magnetischen Eigenschaften des Nickels lassen

¹⁾ Phil. Mag. [6] 25, 372; Chem. News 57, 90. — ²⁾ Phil. Mag. [5] 26, 178; Chem. News 57, 178. — ³⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 317. — ⁴⁾ Lond. R. Soc. Transactions 179, 325 bis 337; vgl. die Referate in Lond. R. Soc. Proc. 44, 204, 377; Ann. Phys. Beibl. 13, 186.

wegen ihrer Reichhaltigkeit an Material zu speciell physikalischen Fragen keinen brauchbaren Auszug zu.

S. Bidwell¹⁾ hat die *Veränderungen, welche die Dimensionen von Ringen und Stäben aus Eisen und anderen Metallen bei der Magnetisirung erfahren*, einer erneuten Prüfung unterzogen. Bidwell hatte früher gefunden²⁾, daß die Verlängerung, welche ein Eisenstab beim Magnetisiren erfährt, nicht, wie allgemein angenommen wurde, bis zu einem Maximum wächst, welches nicht überschritten wird, nachdem die sogenannte Sättigung erreicht ist, sondern daß im Gegentheil bei Verstärkung der magnetisirenden Kraft über diesen Grad hinaus die Verlängerung immer mehr abnimmt, bis der Stab wieder die anfängliche Länge erreicht hat und daß darauf sogar eine Verkürzung des Stabes eintritt. Die neuen Versuche, welche sich auch auf Stäbe von *Nickel, Kobalt und Wismuth* erstrecken, sollen den Einwänden begegnen, welche sich gegen die früheren Beobachtungen aus den Versuchsbedingungen ableiten lassen.

J. Stefan hat darauf hingewiesen, daß die Eigenschaft des *Eisens*, in höherer Temperatur seine Magnetisirbarkeit zu verlieren, zur Herstellung eines Motors benutzt werden könne. Wird ein Eisenkörper von einem Magneten aus der Ferne angezogen, so kann die dieser Anziehung entsprechende Arbeit gewonnen werden; erwärmt man dann den Eisenkörper so weit, bis er seinen Magnetismus verliert, so kann er ohne Aufwand von Arbeit vom Magneten entfernt werden; kühlt man ihn darauf wieder ab, so wird er wieder angezogen u. s. f. Stefan beschreibt nun solche *thermomagnetische Motoren*, die zu Demonstrationszwecken construirt wurden³⁾, zunächst ein Pendel, dessen Linse aus einem Streifen von Nickelblech (Nickel ist besser geeignet als Eisen) besteht. Die Linse befindet sich zwischen den Schenkeln eines Hufeisenmagneten und wird an einer Seite durch eine Flamme erwärmt, was eine Bewegung des Mittelpunktes nach der Flamme zu bewirkt, so lange nicht die Schwerkraft das Uebergewicht

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 43, 406. — ²⁾ JB f. 1885, 297. — ³⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 70.

über die magnetische Anziehung auf den nicht erhitzten Theil des Bleches bekommt. Es ist leicht zu sehen, wie hierdurch eine periodische Bewegung hervorgebracht werden muß, wie auch, daß ein Rad aus Nickelblech, welches an einer Seite im Magnetfelde erhitzt wird, in continuirliche Rotation versetzt wird.

F. Braun¹⁾ macht in einer Bemerkung über die Erklärung des *Diamagnetismus* darauf aufmerksam, daß die factische Existenz einer der Magnetisirung in paramagnetischen Stoffen entgegengesetzten Vertheilung des Magnetismus in den diamagnetischen Körpern nicht nachgewiesen ist, und bespricht die Versuche, welche diese Erklärung nahelegen, ohne eine andere Deutung auszuschließen.

R. Blondlot²⁾ gelangt bezüglich der *Theorie des Diamagnetismus* zu ähnlichen Schlusfolgerungen wie Braun; Er findet den Unterschied zwischen magnetischen und diamagnetischen Körpern darin, daß sie weniger oder stärker magnetisch sind als das Vacuum. Befindet sich das eine Ende eines in einer horizontalen Spirale aufgehängten Wismuthstabes zwischen den Polen eines starken Elektromagnets, so wird der Stab entgegengesetzt wie ein eiserner abgelenkt, wenn ein Strom durch die Spirale geht (Versuch von Tyndall). Eine Röhre mit verflüssigter Eisenchloridlösung dagegen wird wie ein Eisenstab gedreht. Blondlot sieht die Bestätigung Seiner theoretischen Auffassung in einem Versuche, bei welchem sich die Eisenchloridröhre in einem mit concentrirter Lösung gefüllten Gefäße befand und nun wie ein Wismuthstab abgelenkt wurde. — Mascart³⁾ und E. Becquerel⁴⁾ finden dieses Experiment jedoch nicht beweiskräftig und machen andere Erklärungen geltend.

Auf das Verhalten diamagnetischer Körper in einem Magnetfelde, welches durch An- und Absteigen des den Elektromagneten erregenden Stromes verändert wird, bezieht sich eine Beobachtung von P. Joubin⁵⁾ und eine Erklärung derselben von P. Duhem⁶⁾.

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 318. — ²⁾ Compt. rend. 106, 1347. — ³⁾ Dasselbst, S. 1341. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 1332. — ⁵⁾ Dasselbst, S. 735. — ⁶⁾ Dasselbst, S. 736.

F. Stenger¹⁾ hat in neuen ausgedehnten Untersuchungen über die Gesetze des *Krystallmagnetismus* die von ihm früher unternommenen Beobachtungen an *Kalkspathkugeln*²⁾ erweitert und berichtigt. Nach der Thomson'schen Theorie soll das Drehungsmoment, welches auf einen um eine verticale Axe drehbaren Krystall im homogenen Magnetfelde ausgeübt wird, der Differenz K zwischen den Magnetisirungsconstanten K_1 und K_2 in der Richtung, beziehungsweise senkrecht zur Hauptaxe, proportional sein. Diese Forderung der Theorie ist nach den neuen Versuchen erfüllt. Für verschiedene Kalkspathkugeln fällt indessen die Constante K sehr verschieden aus. Eine Aenderung von K mit der Feldstärke, welche W. König aus Beobachtungen an Quarzkugeln folgerte³⁾, läßt sich nicht nachweisen.

A. v. Ettingshausen⁴⁾ theilt *absolute diamagnetische Bestimmungen* an Cylindern aus *Antimon*, *Tellur* und *Wismuth* mit. Die Methode, deren Er sich bediente, beruht auf der Messung der Kraft, mit welcher ein diamagnetischer, cylindrischer Körper, der sich mit einer, von einem bekannten galvanischen Strom durchflossenen Spirale conaxial nahe an deren Ende befindet, aus letzterer herausgestoßen wird. Zwei verschiedene Antimoncylinder ergaben auffallend verschiedene Diamagnetisirungszahlen, nämlich der eine $4,87 \cdot 10^{-6}$, der andere $5,575 \cdot 10^{-6}$, während zwei Wismuthcylinder in ihren Constanten $k = 13,5 \cdot 10^{-6}$ und $13,77 \cdot 10^{-6}$ recht gut übereinstimmten. Für Tellur wurde $k = 1,595 \cdot 10^{-6}$ im Mittel gefunden. Ein Zusammenhang des diamagnetischen Verhaltens mit den Widerstandsänderungen im magnetischen Felde oder mit dem Hall'schen Drehungsvermögen war nicht aus diesen Zahlen zu ersehen.

Eine umfangreiche Abhandlung von S. Henrichsen⁵⁾ über den *Magnetismus organischer Verbindungen* enthält sowohl die älteren Resultate einer in Gemeinschaft mit S. Wleügel unternommenen Untersuchung⁶⁾, als auch eine Erweiterung derselben.

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 331. — ²⁾ JB. f. 1883, 231. — ³⁾ JB. f. 1887, 133.
— ⁴⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 777. — ⁵⁾ Ann. Phys. [2] 34, 180.
— ⁶⁾ JB. f. 1884, 280.

f viele Flüssigkeiten aus der Reihe der Fettkörper. Die sämtlichen untersuchten Substanzen (*Alkohole, Aldehyde, Säuren und Ester*) waren diamagnetisch und es wurde im Allgemeinen gefunden, daß innerhalb der bisher beobachteten Reihen von Körpern der *Molekularmagnetismus* derselbe ist für alle *isomeren* und *metameren* Körper, wenn die Art der Bindung in denselben die gleiche ist. Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit werden auf Beobachtungsfehler und Unreinheiten geschoben. Der *Molekularmagnetismus* hängt von der Bindungsweise der Atome ab und scheint bei einer doppelten Bindung abzunehmen. Der *spezifische Magnetismus* ist für primäre und normale Verbindungen größer als für sekundäre und Isoverbindungen; ebenso ist er für Säuren größer als für die isomeren Ester. — Für das CH_4 , das in eine Verbindung eingeführt wird, steigt der *Molekularmagnetismus* um einen Werth, der im Mittel 163,2 beträgt, wenn der *Molekularmagnetismus* des Wassers gleich 10 ersetzt wird. — Unter gewissen Voraussetzungen können die *Atommagnetismen* der einzelnen Elemente aus den vorliegenden Beobachtungen berechnet werden. Bezeichnet O' einfach, O'' doppelt gebundenen Sauerstoff, so ist der *Atommagnetismus* für $\text{H} = 9,0$, für $\text{O}' = 129,0$, für $\text{O}'' = 17,0$, für $\text{C}' = 145,2$, für $\text{C}'' = 98$. Die *Atommagnetismen* der Halogene nehmen mit wachsender Anzahl der Atome ab; bezeichnen untere Striche die Zahl der Atome, so ist $\text{Cl} = 282$, $\text{Cl}_\text{,} = 249$, $\text{Cl}_\text{,,} = 194$, $\text{Br} = 413$, $\text{Br}_\text{,} = 374$, $\text{Br}_\text{,,} = 334$, $\text{J} = 642$, $\text{J}_\text{,} = 577$, $\text{S} = 284$.

G. Quincke¹⁾ veröffentlicht im Anschluß an frühere Untersuchungen²⁾ eingehende Studien über die *magnetischen Eigenschaften der Gase*. Er hatte früher die magnetischen Constanten von Flüssigkeiten durch den magnetischen Druck gemessen, welcher senkrecht zu den Kraftlinien eines geeigneten kräftigen magnetischen Feldes auf die Flächeneinheit der Flüssigkeit ausgeübt wird, indem die Grenzfläche einer Flüssigkeit und eines Gases in ein Magnetfeld von constanter Kraft, zwischen parallelen

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 401. — ²⁾ JB. f. 1885, 299.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

Polflächen in der Richtung der Kraftlinien verschoben wurde, so daß die Differenz der magnetischen Druckkräfte auf Flüssigkeit und Gas ungeändert blieb und durch einen hydrostatischen Druck im Gleichgewicht gehalten werden konnte. Wurde so die Differenz der Diamagnetisirungsconstanten verschiedener Flüssigkeiten und atmosphärischer Luft bestimmt, so diente nunmehr die Vergleichung verschiedener Gase mit derselben Flüssigkeit zur Ermittelung der *Diamagnetisirungsconstanten* verschiedener Gase. — Auf die complicirten Versuchseinrichtungen und die verschiedenen Beobachtungsmethoden einzugehen, ist unmöglich. Im Folgenden sollen nur die erhaltenen Resultate dargestellt und mit den Bestimmungen E. Becquerel's und Faraday's verglichen werden.

Magnetische Constanten der Gase für eine Atmosphäre Druck.

	$C \cdot 10^{10} = \frac{K}{8\pi} \cdot 10^{10}$			bei 160 C. G. S. K. 10 ⁸
	Becquerel	Faraday	Quincke	
Sauerstoff, O	0,7798	0,748	0,7993	1,9706
Stickoxyd, NO	0,2130	—	0,271	0,672
Atm. Luft	0,1639	0,145	0,1626	0,4009
Stickoxydul, N ₂ O . .	—	—	0,0169	0,0393
Kohlensäure, CO ₂ . .	0	0	0,0146	0,0360
Aethylen, C ₂ H ₄ . . .	—	0,026	0,0129	0,0318
Samfgas, CH ₄	—	—	0,0058	0,0143
Stickstoff, N	0	0,013	0,0046	0,0113
Wasserstoff, H	0	0	0,0015	0,0037

Die Beobachtungen von Becquerel und Faraday sind in passender Weise auf das von Quincke benutzte Maßsystem für die Constante *C* reducirt worden und stimmen sehr gut mit den neuen Messungen überein. Durch Multiplikation von *C* mit $8\pi \cdot g = 8\pi \cdot 981 \text{ cm}$ erhält man die Diamagnetisirungsconstanten *K* der betreffenden Gase in Einheiten des C. G. S.-Systems ($\text{Cm}^{-1} \cdot \text{Gr} \cdot \text{Sec}^{-2}$), wie sie in der letzten Spalte angegeben sind. — Die Diamagnetisirungsconstante nimmt zu proportional der

chigkeit des Gases und mit steigender Temperatur ab, für Sauerstoff und atmosphärische Luft um so schneller, je niedriger die Temperatur ist. Bei diesen beiden Gasarten gilt für Temperaturen τ zwischen 0 und 100° die Gleichung $K = K_{16}^0 - \alpha (\tau - 16)$, wo α zwischen 0,0080 und 0,0048 liegt.

A. Toepler und R. Hennig¹⁾ haben den Gedanken, der Quincke zu den vorstehend besprochenen Versuchen über den Magnetismus der Gase leitete, selbständig ebenfalls benutzt, um mit Hülfe einer von der Quincke'schen wesentlich abweichenden Untersuchungsmethode die magnetischen Druckkräfte an den Grenzen zwischen einer Flüssigkeit und verschiedenen Gasen. und daraus die diamagnetischen Constanten der letzteren zu bestimmen. Die Resultate weichen vielfach erheblich von denjenigen ab, welche Quincke gefunden hat, weshalb wohl ein ausführlicher Vergleich der Methoden in Beziehung auf ihre Zuverlässigkeit abgewartet werden muß, ehe sich ein Urtheil über die viele Schwierigkeiten bietenden Beobachtungen bilden läßt.

Th. Wähler²⁾ hat nach der obigen Methode von Quincke Messungen der magnetischen Druckkräfte für Eisenchloridlösungen, Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether angestellt, um die zwischen den Magnetisirungszahlen Quincke's und früher von Schuhmeister³⁾ gefundenen bestehende Differenz aufzuheben. Er fand, wie Letzterer, Magnetisirungszahlen, welche etwa nur halb so groß sind, wie die von Quincke berechneten. Dieser hat in Folge dessen ebenfalls neue Messungen durch Howard anstellen lassen, wobei wieder Wähler's Resultate nicht bestätigt wurden. Nachstehend sind die verschiedenen mit Howard multiplicirten Constanten einiger Flüssigkeiten verzeichnet:

	Quincke	Howard	Wähler
Wasser	— 4,278	— 4,248	— 2,758
Alkohol	— 3,484	— 3,294	— 2,149
Steinöl	— 3,664	— 3,838	—
Eisenchlorid in Methylalkohol (1,3942) .	308,9	300,8	—
„ „ Wasser (1,4345)	281,4	—	191,9

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 790. — ²⁾ Berl. Akad. Ber. 1888, 373; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 90, 85. — ³⁾ JB. f. 1881, 106.

Der Grund der auffallend großen Differenzen ist noch nicht gefunden worden.

H. E. J. G. du Bois¹⁾ sucht in einer Arbeit über die *Susceptibilität und die Verdet'sche Constante von Flüssigkeiten* also über die Constante, welche anderweitig auch wohl *Magnetisirungsconstanten* oder *Magnetisirungsfunction* genannt wird, die Constante in dem Ausdruck für die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, die Frage zu entscheiden, ob diese Constanten von der Feldstärke wirklich unabhängig sind oder nicht. Die magnetische Susceptibilität α hängt mit der von Quincke gemessenen GröÙe k durch die Gleichung $k = \frac{g}{\mu}$ (g = Beschleunigung der Schwere) zusammen, mit der magnetisirungsconstanten μ Quincke's durch die Gleichung $\mu = 1 + 4\pi\alpha$. — Die experimentelle Anordnung der Versuche beruht im Wesentlichen auf der Quincke'schen (S. 417 f.) Methode. — Zunächst ergab sich, daÙ die Susceptibilität, die Verdet'sche Constante und deren Quotient Ψ bei allen einfachen Flüssigkeiten, den gelösten Salzen und den Gasen, wirklich constant sind bis zu 12500 C. G. S.-Feldstärke der magnetisirenden Kraft und vermuthlich noch weit darüber hinaus. Die nachfolgende Tabelle enthält die zum Vergleich umgerechneten Angaben Quincke's neben den Zahlen von du Bois; erstere sind kleiner, was hauptsächlich daher rührt, daÙ sie sich auf die Temperatur 20° statt 15° beziehen.

Substanz	Na-Licht $\omega \cdot 10^6$	Quincke $t = 20^\circ$		du Bois $t = 15^\circ$	
		D	$\alpha \cdot 10^6$	D	α
H ₂ O	+ 3,77	0,9933	— 0,815	0,9992	—
C ₂ H ₆ O	+ 3,30	0,7929	— 0,660	0,7963	—
C ₄ H ₁₀ O	+ 3,15	0,7152	— 0,607	0,7250	—
CS ₂	+ 12,22	1,2644	— 0,724	1,2692	—
O ₂ ; 1 Atm.	+ 0,00179	—	—	0,00135	+
Luft; 1 Atm.	+ 0,00194	—	—	0,00123	+

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 137.

Mit den von Wähler (S. 419) erhaltenen Werthen sind demnach diejenigen von du Bois so wenig zu vereinigen, wie die Quinekeschen; der Unterschied beträgt ca. 30 Proc. Die Berufung auf Schuhmeister seitens Wähler's wird als nicht beweiskräftig abgelehnt.

Bezüglich eines Nachtrages von A. von Ettingshausen¹⁾ zu Seiner Abhandlung über eine neue *polare Wirkung des Magnetismus auf die galvanische Wärme*²⁾ und einiger neuer Versuche über den *Einfluß magnetischer Kräfte auf die Art der Wärmeleitung in Wismuth*³⁾, welche anlässlich der Untersuchungen von Righi⁴⁾, Leduc⁵⁾ und Grimaldi⁶⁾ unternommen wurden, muß auf die Originale verwiesen werden.

A. von Ettingshausen und W. Nernst⁷⁾ besprachen in einer Abhandlung über das *thermische und galvanische Verhalten einiger Wismuth-Zinn-Legierungen im magnetischen Felde* eine Reihe von Versuchen, welche zunächst darauf abzielten, Ihrer Annahme, daß das Hall'sche Phänomen mit den thermoelektrischen Eigenschaften der Substanzen in naher Beziehung stehe, eine experimentelle Grundlage zu geben, wobei die Wismuth-Zinn-Legierungen als Untersuchungsobjecte gewählt wurden, weil Zusätze von Zinn zu Wismuth dessen thermoelektrische Stellung bedeutend verändern. Ferner wurden an diesen Legierungen die thermomagnetischen Effecte, welche früher nur an einigen Metallen bestimmt worden waren⁸⁾, und die Temperaturdifferenzen, die an den Rändern der von einem galvanischen Strome durchflossenen Platten auftreten, gemessen, um einen Zusammenhang dieser Erscheinungen unter einander oder mit der Hall'schen Drehung oder mit der scheinbaren Widerstandsänderung im Magnetfelde zu entdecken. Die Versuchsergebnisse bestätigten die Beziehung zwischen dem Hall'schen Phänomen und dem thermoelektrischen Verhalten nicht in der erwarteten Weise; es wurde nur constatirt, daß Zusätze von Zinn zu Wismuth auch das Drehungsvermögen

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 126. — ²⁾ JB. f. 1887, 296. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 33 129. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 298. — ⁵⁾ Dasselbst, S. 297. — ⁶⁾ Dasselbst, S. 294.

⁷⁾ Ann. Phys. [2] 33, 474; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 787. — ⁸⁾ JB. f. 1886, 256; f. 1887, 296, 297.

stark beeinflussen. Dagegen scheint zwischen der Grösse der transversalen thermomagnetischen Kraft und der bei derselben Feldstärke auftretenden galvanomagnetischen Temperaturdifferenz der Plattenränder eine nähere Beziehung zu bestehen.

H. A. Rowland und L. Bell¹⁾ haben die zuerst von J. Remsen²⁾ beobachtete *Einwirkung eines Magnetfeldes auf chemische Vorgänge* einer systematischen Untersuchung unterzogen. Sie kitteten zwei *Eisen-* oder *Stahldrähte* von 1 mm Dichte und 10 mm Länge neben einander in ein isolirendes Medium, entblößten das Ende des einen und spitzten es zu, während der andere Draht nur an einer Seite freigelegt wurde. Dann wurden die Drähte mit einem Galvanometer verbunden und in einem kleinen Becher, der zur Aufnahme von Flüssigkeiten dienen sollte, zwischen die Pole eines starken Elektromagneten gebracht, so dass sie in die Richtung der Kraftlinien zu liegen kamen. Im Augenblick der Erregung des Elektromagneten schlug die Nadel lebhaft aus und zeigte einen Strom an, wie wenn der gespitzte Draht durch Kupfer, der andere durch Zink ersetzt würde. Gewöhnlich ging die Nadel darauf langsam in die Ruhelage zurück und überschritt diese sogar, einen Strom in entgegengesetzter Richtung anzeigend. Das Hauptgewicht wurde indessen auf die „Schutzwirkung“ des Magnetfeldes, welche die Corrosion in der Nähe der Enden der Eisendrähte beeinflusst, gelegt, und eine Reihe von Flüssigkeiten, welche auf das Eisen chemisch einwirkten, wurden besonders mit Rücksicht auf diese Einwirkung untersucht. Auch wurden analoge Erscheinungen an anderen magnetischen Metallen, nämlich an Drähten von *Nickel* und *Kobalt*, nachgewiesen, die indessen nur bei wenigen Flüssigkeiten auffällig genug waren. Immer wurde der stärkste Effect bei Anwendung solcher Flüssigkeiten erhalten, welche keine Wasserstoffentwicklung geben. Dabei macht sich die Schutzwirkung in der Weise geltend, dass die Flüssigkeiten das magnetische Metall am wenigsten an Spitzen und Ecken, am stärksten an gröfseren Flächen angreifen. Dies soll dadurch erklärt werden, dass die der chemischen Ein-

¹⁾ Phil. Mag. [5] 26, 105; Sill. Am. J. [3] 36, 39. — ²⁾ JB. f. 1881, 10

wirkung entsprechende Arbeit an der Spitze einen größeren Werth hat. — Den Gesichtspunkten, welche E. L. Nichols bei ähnlichen Versuchen zur Erklärung herbeigezogen hat¹⁾, wird am Schluss der Abhandlung widersprochen.

Optisch-chemische Untersuchungen.

Fr. Schmidt und Hänsch²⁾ construirten für Vorlesungsdemonstrationen eine *optische Bank* mit Nebenapparaten, welche die objective Darstellung der Polarisationserscheinungen und der *Spectralanalyse* gestatten, nach den Angaben von Paalzow.

W. de W. Abney und Festing³⁾ geben einen Auszug aus Untersuchungen über die *Messung von reflectirten Farben* mit Hilfe eines von Ihnen construirten *Farbenphotometers*.

E. Wiedemann und J. B. Messerschmidt⁴⁾ haben mit Rücksicht auf die Deutung der Phosphoroskopversuche, bei denen eine Lichterscheinung von periodisch wechselnder Intensität beobachtet wird, die Gültigkeit des von Talbot herrührenden Satzes geprüft, daß ein periodisch wiederholter Reiz eine continuirliche und von der Periode unabhängige Lichtempfindung hervorruft, wenn die Periode kurz genug ist. Sie fanden mit Hilfe von rotirenden Scheiben, welche das Licht durch Ausschnitte oder Löcher gehen ließen, und ähnlichen Vorrichtungen diesen Satz bestätigt.

H. Wild⁵⁾ gab eine ausführliche Beschreibung eines für technische Zwecke eingerichteten *Polarisationsphotometers*.

A. Hascheck⁶⁾ theilte einige Messungen von *Brechungs-exponenten trüber Medien* mit, welche auf verschiedene Arten dargestellt wurden. Durch Auflösen von *Harzen* (Mastix, Guajac, Schellack) in Alkohol und Einträufeln dieser Lösung in Wasser

¹⁾ JB. f. 1886, 287. — ²⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 251. — ³⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 237; Chem. News 58, 10. — ⁴⁾ Ann. Phys. [2] 34, 463. — ⁵⁾ N. Petersb. Acad. Bull. 32, 193. — ⁶⁾ Wien. Akad. Ber. (IIa.) 97, 958; Monatsh. Chem. 9, 900.

wurde eine sehr feine Emulsion erhalten; eine andere Art von Emulsion wurde durch Kochen von Filtrirpapier oder Leinwand in Schwefelsäure, eine dritte durch Schütteln von Olivenöl mit schwacher Sodalösung hergestellt. Es wurden sowohl die Brechungsexponenten der Emulsionen als auch die der Flüssigkeiten, in denen die Partikelchen emulgirt wurden, gemessen, und es ergab sich, daß bei allen Emulsionen der Brechungsexponent bedeutend größer war, als der der zugehörigen Flüssigkeit. Dieses Resultat wird auf eine Verzögerung der Lichtgeschwindigkeit durch die emulgirten Partikel zurückgeführt.

A. Kundt¹⁾ hat die Bestimmung der *Brechungsexponenten von Metallen* nach der Methode der prismatischen Ablenkung ermöglicht, indem Er, frühere Erfahrungen über die Herstellung sehr dünner Metallschichten verfolgend, den Versuch, sehr spitze noch hinreichend durchsichtige Prismen von Metall anzufertigen mit Glück ausführte. Der größte Theil dieser Prismen wurde elektrolytisch auf platinirtem Glas niedergeschlagen, indem dieselbe horizontal gelegt und eine vertical stehende Elektrode des niederschlagenden Metalls darauf gestellt wurde, jedoch so, daß keine directe Berührung stattfand, während die elektrolytische Flüssigkeit in einer capillaren Schicht zwischen die Winkel gebracht wurde. Auch auf chemischem Wege durch Reduction wurde Silberprismen erzeugt; Platin mußte von einem elektrisch glühenden Draht zerstäubt werden; endlich wurde die Zerstäubung einer Kathode im Vacuum zuweilen benutzt. — Die sehr kleinen brechenden Winkel und die Ablenkungen des Lichtes wurden mit Hülfe eines großen Meyerstein'schen Spectrometers bestimmt, als Lichtquellen dienten Sonnen- oder elektrisches Licht. Die mittleren Brechungsexponenten von sieben Metallen und überdies für sechs derselben der Sinn und ungefähre Betrag oder die Dispersion konnten mit diesen Hülfsmitteln bestimmt werden.

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1888, 255; Ann. Phys. [2] 34, 469; Phil. Mag. 26, 1; Arch. ph. nat. [3] 20, 37.

Zusammenstellung der Mittel für n .

	Roth	Weiss	Blau		Roth	Weiss	Blau
Silber	—	0,27	—	Eisen	1,81	1,73	1,52
Gold	0,98	0,58	1,00	Nickel	2,17	2,01	1,85
Kupfer	0,75	0,65	0,95	Wismuth . . .	2,61	2,26	2,13
Platin	1,76	1,64	1,44				

Es geht hieraus hervor, daß die Geschwindigkeit des Lichtes im Silber nahezu viermal so groß ist als im Vacuum. Die Dispersion des Silbers ist jedenfalls gering. Auch in Gold und Kupfer ist die Lichtgeschwindigkeit größer als im Vacuum, die Dispersion normal. In allen anderen untersuchten Metallen ist dagegen die Dispersion stark anomal. — Sehr bemerkenswerth ist eine Beziehung, welche zwischen den *Brechungsexponenten* und dem *Leitungsvermögen* der Metalle für *Elektricität* und *Wärme* besteht. Setzt man die Geschwindigkeit des rothen Lichtes im Silber gleich 100, so erhält man für die anderen Metalle die folgenden Zahlen:

Silber	Gold	Kupfer	Platin	Eisen	Nickel	Wismuth
100	71	60	15,3	14,9	12,4	10,3

Diese Werthe fallen in die Grenzen der Werthe für das galvanische Leitungsvermögen, wenn man dieses für Silber ebenfalls gleich 100 setzt; nur Wismuth macht eine Ausnahme und der Werth für Kupfer erscheint etwas zu klein. Die obigen Zahlen lassen vermuthen, daß das galvanische Leitungsvermögen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Lichtwellen großer Oscillationsdauer in den Metallen proportional sei.

Derselbe ¹⁾ geht in einer zweiten Abhandlung über die *Aenderung der Lichtgeschwindigkeit in den Metallen mit der Temperatur* von dem Gedanken aus, daß die vermuthete Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten und der galvanischen

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1888, 1387.

Leitungsfähigkeit sich auch in der Aenderung dieser Gröfsen mit der Temperatur äufsern müsse und daher durch Aufsuchung des Temperaturcoefficienten für den Brechungsindex zu bestätigen sein werde. Bekanntlich haben die gut leitenden Metalle alle fast den gleichen Temperaturcoefficienten für das galvanische Leistungsvermögen, nämlich 0,0037, welche Zahl nahezu den Ausdehnungcoefficienten der Gase proportional ist, woran Clausius folgerte, dafs umgekehrte Proportionalität zwischen dem Leistungsvermögen und der absoluten Temperatur bestehe. Nun ist es Kundt gelungen, durch Untersuchung Seiner Metallprismen festzustellen, dafs der Temperaturcoefficient für den Brechungsexponenten, also die Gröfse β in der Relation $n_t = n_{t'} [1 + \beta (t' - t)]$, ebenfalls nicht weit verschieden von 0,0037 sein kann, woraus dann folgt, dafs auch die Lichtgeschwindigkeit in den Metallen der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. — Um die Metallprismen erhitzen zu können, wurden sie in einem allseitig geschlossenen Kästchen aus dicken Kupferplatten, welches an zwei gegenüber liegenden Seiten Glasfenster aus planparallelen Platten hatte und durch dessen Deckel zwei Thermometer in das Innere gingen, auf den Tisch des Spectrometers gebracht und das Kupferkästchen durch zwei kleine Gasflammen erwärmt. Es wurde dann der Brechungsexponent nach der Ablenkungsmethode wie früher bestimmt und zwar zweimal, bei der Temperatur des Zimmers und bei Erwärmung auf 100 bis 120°.

J. Chappuis und Ch. Rivière¹⁾ geben in einer Abhandlung über das *Brechungsvermögen der Gase, verglichen mit ihrer Zusammendrückbarkeit*, ausführliche Mittheilungen über die Versuchsanordnungen und Meßmethoden, sowie über die Resultate Ihrer Untersuchungen, welche bereits nach Anzeigen in den *Compt. rend.* besprochen worden sind²⁾. Einige der mitgetheilten Constanten erhalten kleine Correctionen.

Ch. Soret hat frühere Untersuchungen³⁾ über die *Refraction*

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 14. 5. — ²⁾ JB. f. 1886, 289, 290. — ³⁾ Arch. ph. nat. [3] 20, 517.

die Dispersion krystallisirter Alaune weiter ausgedehnt und abgeschlossen ¹⁾. Die Brechungsindices ändern sich in sehr regelmäßiger Weise um nahezu gleiche Beträge, wenn bei Alaunen mit demselben Erdmetalle der zweite Component wechselt, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, welche die Indices für den Strahl *D* enthält.

	NH ₄	K	Rb	Cs	Tl
Al . . .	1,4594	1,4564	1,4566	1,4586	1,4975
In . . .	1,4664	—	1,4638	1,4652	—
Ga . . .	1,4683	1,4653	1,4658	1,4649	1,5066
Cr . . .	1,4842	1,4814	1,4815	1,4810	1,5228
Fe . . .	1,4846	1,4817	1,4823	1,4838	1,5236.

E. Wilson ²⁾ will als Gesetz der Dispersion die Formel $\frac{v}{V} = \left(a + b\lambda + \frac{c}{\lambda}\right)e^{-\frac{h}{\lambda}}$ angesehen wissen, in welcher *v* die Lichtgeschwindigkeit im brechenden Mittel, *V* diejenige im Vacuum ist und *a*, *b*, *c*, *h* Constanten bedeuten, weil Beobachtungen von Langley und Anderen dieser Beziehung Genüge leisten.

C. Pulfrich ³⁾ untersuchte die Lichtbrechungsverhältnisse des Eises und des unterkühlten Wassers, um die für die theoretische Optik, besonders die Theorie der Refractionsconstanten wichtige Frage, ob der Dichtigkeitscurve des Wassers, welche bei 4° ein Maximum hat und bei Unterkühlung bis — 10° schnell abfällt, ein ähnlicher Verlauf der Curve der Brechungsexponenten entspricht, zu entscheiden. Es gelang, die älteren auf den Verlauf der Brechung gerichteten Untersuchungen von Rühlmann und Damien ⁴⁾ dadurch zu ergänzen resp. zu berichtigen, daß ein Maximum auch des Brechungsexponenten des Wassers nachgewiesen wurde. Dasselbe liegt bei — 1° bis — 2°, und nimmt unterhalb dieser Temperatur der Brechungsexponent wieder schnell ab. — Des Weiteren hat Pulfrich die beiden Hauptbrechungsexponenten des Eises mit Hülfe Seines Total-

¹⁾ JB. f. 1884, 285. — ²⁾ Phil. Mag. [5] 26, 385. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 1, 326. — ⁴⁾ JB. f. 1881, 110 f.

reflectometers bestimmt und für die Linie D den Werth $n_e = 1,31041$, $n_o = 1,80911$ gefunden [vgl. die Bestimmung von Reusch¹⁾ und G. Meyer²⁾].

L. Zehnder³⁾ hat den *Einfluß des Druckes auf den Brechungsexponenten des Wassers* für Natriumlicht untersucht und besonders sein Augenmerk darauf gerichtet, Versuchsbedingungen zu schaffen, welche eine grössere Genauigkeit der Bestimmungen ermöglichen, als die von Quincke⁴⁾ getroffene. Wie bei diesem wurde die Untersuchung mit Hülfe eines Jamin'schen Interferentialrefractors geführt. — Auf die erhaltenen Resultate wurden die drei bekannten Formeln für das Brechungsvermögen angewendet und es fand sich, daß die Formel $(n - 1)/d = \text{const.}$ denselben hinreichend gut entsprach, während die Formeln $(n^2 - 1)/d = \text{const.}$ und $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = \text{const.}$ Werthe des Compressibilitätscoefficienten ergeben, welche mit der Erfahrung nicht übereinstimmen.

E. Ketteler⁵⁾ veröffentlichte Grundzüge einer *neuen Theorie der Volum- und Refractionsäquivalente*, welche sich zunächst auf die aus Versuchen von Wüllner⁶⁾ und Rühlmann und aus neuen Arbeiten von C. Knops⁷⁾ und R. Weegmann⁸⁾, sowie aus Ketteler's eigenen Experimentaluntersuchungen über das *Refractionsvermögen der Flüssigkeiten zwischen sehr entfernten Temperaturgrenzen*⁹⁾ zur Evidenz gebrachte Thatsache hält, daß die sämtlichen einconstantigen Ausdrücke, welche man bisher für die Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichtigkeit aufgestellt hat, den Beobachtungen nicht genügen. Von dem neuen Thatsachenmaterial werden wir nur Einzelnes anführen können. Aus Ketteler's Arbeit geht z. B. hervor, daß der Lorenz'sche Ausdruck für das Refractionsvermögen $R = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$ auch nicht einmal näherungsweise constant bleibt bei Dichtigkeitsänderungen durch Temperaturerhöhung, wie die ob-

1) JB. f. 1864, 126. — 2) JB. f. 1887, 341. — 3) Ann. Phys. [2] 34, 111. — 4) JB. f. 1883, 234. — 5) Zeitschr. phys. Chem. 2, 905. — 6) JB. f. 1881, 111. — 7) Ann. Chem. 248, 175; Chem. Centr. 1888, 464 (Ausz.). — 8) Zeitschr. phys. Chem. 2, 218, 257. — 9) Ann. Phys. [2] 33, 353, 355, 362.

enden Werthe für *Wasser*, *Alkohol* und *Schwefelkohlenstoff*, die ich auf Natriumlicht beziehen, zeigen:

Wasser, bei 0° 0,20635, bei 100° 0,20602

Alkohol, bei — 8° 0,28060, bei 76° 0,28116

Schwefelkohlenstoff, bei — 20° 0,27885, bei 40° 0,28189.

Da die Lorenz'sche Formel auf die Beobachtungen von Knops, welche die *Molekularrefraction der Isomeren Fumar-Maleïnsäure, Mesacon-Citracon-Itaconsäure und des Thiophens* betreffen, ebenfalls nicht paßt, hat Dieser versucht, in dem Ausdruck $(n^2 - 1)/(n^2 + x)d$ die Variabeln x zu bestimmen, welche anstatt der Lorenz'schen Zahl 2 in die Formel $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$ eingeführt, den Beobachtungen entsprechen würde. In gleicher Weise ist später auch Weegmann, der die *Molekularrefraction gebromter Aethane und Aethylane* untersucht, verfahren. Sie fanden Werthe, die 3 häufig übersteigen, ja den Werth 4,8 erreichen, wie aus einer später mitzutheilenden Tabelle hervorgeht. Knops fand im Allgemeinen, Weegmann immer, daß der aus der n -Formel sich ergebende Ausdruck mit wachsender Temperatur abnimmt, während der nach der n^2 -Formel abgeleitete im gleichen Falle wächst. — Ketteler stellt nun auf theoretischer Basis eine neue Formel für das Refraktionsvermögen auf, welche eine zweite Constante β neben der Refraktionsconstante M enthält: $(n^2 - 1)(v - \beta) = M$. In derselben bedeutet $v = 1/d$ das Volumen der Masseneinheit der lichtbrechenden Substanz; β charakterisirt sich ebenfalls als ein Volumen und soll aufgefaßt werden als das Eigenvolumen dieser Substanz, zu welchem dieselbe bei unendlich großem Druck comprimirt werden könnte; die Differenz $(v - \beta)$ stellt sich hiernach als das Volumen des intramolekularen Aethers dar. Denkt man sich die Formel auf ein sehr verdünntes Gas bezogen, so ist das scheinbare Volum v desselben groß gegen das Eigenvolum β der ponderablen Gas-moleküle, so daß v statt $v - \beta$ gesetzt werden kann; in diesem Falle wäre also die alte Newton'sche Formel die richtige. Der Lorenz'schen Formel entspräche es, wenn man für alle Substanzen $\frac{1}{3} M = \beta$ setzen würde. — Um die neue Constante β für irgend eine Substanz zu berechnen, hat man dieselbe Dich-

tigkeitsänderungen zu unterwerfen (durch Temperaturänderung oder Druck), das Volumen v in zwei Stadien und die zugehörigen Brechungsexponenten genau zu bestimmen und dann M aus den so zu erlangenden zwei Gleichungen zu eliminiren. So wurde z. B. gefunden für β bei

	Nach Wüllner (Temperaturänd.)	Ketteler (Temperaturänd.)	Zehnder ¹⁾ (Druckänd.)	Quincke (Druckänd.)
Wasser	—	0,16	0,116	0,12
Alkohol	0,170	0,200	—	0,16
Schwefelkohlenstoff	0,186	0,175	—	0,18

Ist die Volumgröße β für irgend eine Flüssigkeit bestimmt, läßt sich die Constante für eine andere Flüssigkeit auch durch Anwendung des Mischungsverfahrens und Bestimmung der Brechungsindices mehrerer Mischungen ableiten, wie Ketteler theoretisch zeigt und mit Beispielen belegt. — Die Ketteler'sche Formel läßt sich auf die Form bringen

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + \left(\frac{M}{\beta} - 1\right)} v = \beta \text{ oder } \frac{n^2 - 1}{n^2 + x} v = \beta, \text{ wenn } \frac{M}{\beta} - 1 = x$$

gesetzt wird. Nun haben Knops und Weegmann (l. c.) für eine Reihe von Substanzen die Constante β und die Größe x bestimmt, aus ihren Daten liefs sich dann die Constante M berechnen. Die folgende Tabelle zeigt, daß Ketteler berechtigt war, für zehn Präparate Weegmann's mit den chemischen Formeln $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, $C_2H_2Br_4$, $C_2H_2Br_2$, C_2HBr_3 , $C_2H_3Br_3$, C_2H_3Br einen Mittelwerth für $x = 3,5$ anzunehmen und zur Grundlage einer weitergehenden Betrachtung zu machen.

¹⁾ Vgl. oben, S. 428. — ²⁾ JB. f. 1893, 294.

Beobachter. Knops	M	β	x	Beobacht.: Weegmann	M	β	x
Wasser	1,081	0,255	3,230	Anilin	1,115	0,232	3,796
Äther	0,948	0,222	3,274	Benzol	1,085	0,263	3,126
Essigsäure-Aethyläther	0,856	0,149	4,761	Aethylenchlorid . . .	0,701	0,150	3,663
Essigsäure-Methyläther	0,762	0,156	3,878	Aethylidenchlorid . .	0,696	0,156	3,455
Essigsäure-Aethyläther	0,796	0,190	3,763	Aethylenbromid . . .	0,462	0,118	2,914
Essigsäure-Propyläther	0,860	0,173	3,976	Aethylidenbromid . .	0,483	0,109	3,451
Essigsäure-Methyläth.	0,824	0,149	4,513	Acetylentetrabromid .	0,436	0,075	3,440
Essigsäure-Aethyläth.	0,873	0,155	4,795	Acetylidentetrabromid	0,419	0,091	3,580
Essigsäure-Methyläth.	0,792	0,172	3,620	Acetylendibromid . .	0,478	0,102	3,661
Essigsäure-Aethyläth.	0,836	0,170	3,920	Tribromäthylen . . .	0,432	0,096	3,487
Essigsäure-Anhydrid	0,748	0,155	3,836	Vinyltribromid . . .	0,437	0,098	3,454
Essigsäure-Aethyläther	0,807	0,196	3,116	Aethylbromid	0,560	0,138	3,073

Unter der Annahme $x = 3,5$ berechnete Ketteler aus Weegmann's Resultaten „Volumäquivalente“ für die Grundstoffe H, C, Br, Cl, N, indem Er mit diesem Namen das Product aus dem Molekulargewicht P eines Stoffes und seiner Volumconstanten β belegte und annahm, daß das Volumäquivalent einer Verbindung gleich der Summe der mit den entsprechenden Molekularzahlen multiplicirten Volumäquivalente der einzelnen Bestandtheile sei. Auf Grund dieser Hypothese wurden die Constanten $P_1\beta_1$, $P_2\beta_2$. . . der Grundstoffe abgeleitet durch Berechnung aus einer Reihe Gleichungen von der Form $P\beta = m_1P_1\beta_1 + m_2P_2\beta_2 + \dots$. Die gefundenen Volumäquivalente sind: H = 0,29, C = 3,15, Br = 6,25, Cl = 3,93, N = 1,65. Mit Hülfe derselben wurden rückwärts die β für Alkohol und Benzol berechnet, Alkohol = 0,207 (beob. 0,200), Benzol = 0,265 (beob. 0,263). — Als *Refractionsäquivalent* definiert Ketteler, entsprechend den Volumäquivalenten, das Product aus dem Molekulargewicht und der Refractionsconstante M , also PM ; auch machte Er den Versuch, auf Grund ähnlicher Annahmen wie bei den Volumäquivalenten für die Grundstoffe die Refractionsäquivalente zu bestimmen, wobei H = 1,0, C = 13,3, Br = 29,4 gefunden wurde. — Größeres Zahlen-

material zum Belege der neuen Anschauungen soll demnächst veröffentlicht werden. Schon jetzt ist indessen der Vorzug der neuen Formeln nicht zu verkennen, da sie, ohne zu gewagten Hypothesen die Zuflucht zu nehmen, wenigstens die Möglichkeit gewähren, bisher unlösbar erscheinende Fragen zu beantworten. So ist im Licht der älteren Betrachtungen es unerklärlich, daß für Isomeren und für anisotrope Medien thatsächlich verschiedene Refractionconstanten gefunden werden, während jetzt die Abhängigkeit der Constanten M von physikalischen Kräften denkbar ist, wenn β auch bloß von chemischen Kräften abhängig wäre. — Das Ergebniss, welches die in den Annalen der Physik veröffentlichte Experimentaluntersuchung lieferte, faßt Ketteler dahin zusammen, daß 1. der theoretische Coefficient β durch die Druckversuche Zehnder's und Quincke's (l. c.) seine experimentelle Begründung gefunden und principiell durch derartige Versuche am sichersten zu bestimmen ist, 2. daß die Refraction des Schwefelkohlenstoffs nahezu dem neuen Gesetz der Molekularrefraction folgt, 3. daß dagegen die Dispersion $[(n_d^2 - 1)/(n_v^2 - 1) - 1]$ mit zunehmender Verdünnung abnimmt, 4. daß diese Abnahme sich am naturgemähesten durch eine der Dichtigkeit proportionale Verschiebung des Absorptionsmaximums erklärt, und 5. daß die gemachten Annahmen die Temperaturcoefficienten für alle Temperaturen und Wellenlängen einheitlich zu berechnen gestatten.

J. W. Gibbs¹⁾ entscheidet sich in einer Vergleichung der elastischen und „elektrischen“ (elektromagnetischen) Lichttheorien in Beziehung auf das Gesetz der *Doppelbrechung und die Dispersion* für die letztere. Die Abhandlung giebt vorwiegend mathematische Entwicklungen.

B. Blondlot²⁾ beschreibt in einer Mittheilung über *dielektrische Doppelbrechung* Untersuchungen über die Frage, ob die Doppelbrechung des Dielektriums eines Condensators gleichzeitig mit der Ladung erfolgt und aufhört, oder nicht. Er schließt aus zu näherer Berichterstattung nicht geeigneten Versuchen.

¹⁾ Sill. Am. J. [3] 35, 467. — ²⁾ Compt. rend. 106, 349.

dafs die Verzögerung der Doppelbrechung höchstens $\frac{1}{40000}$ Secunde betragen kann.

Die Darlegungen Ch. Soret's¹⁾ über die *Messung der Brechungsexponenten zweiaxiger Krystalle* durch Beobachtung der Grenzwinkel der totalen Reflexion an beliebigen Flächen gestatten ihres vorwiegend theoretischen Charakters wegen keinen brauchbaren Auszug.

P. Drude²⁾ fand in einer Untersuchung der *Lichtreflexion am Antimonglanz* die auf Grund der Voigt'schen Lichttheorie für Krystalle entwickelten Formeln mit der Beobachtung im Einklang. Die Brechungsexponenten für Natriumlicht wurden bestimmt in Richtung der Vertical- resp. Brachyaxe zu 5,17 und 4,49; die Absorptionscoefficienten zu 0,740 und 0,795.

Nach M. Schuster's³⁾ Angaben über das *optische Verhalten des Fruchtzuckers* krystallisirt derselbe rhombisch. Die Axenebenen für Roth und Blau sind gekreuzt, so dafs der Krystall für gelbe Strahlen sich wie ein einaxiger verhält; es tritt dies um so mehr hervor, als der Winkel der optischen Axen überhaupt klein ist.

J. Kerr's⁴⁾ Experimente über die *Doppelbrechung gespannten Glases* sind ihrer vorwiegend auf theoretisch-physikalische Gesichtspunkte gehenden Richtung wegen zur Besprechung nicht geeignet.

V. v. Ebner⁵⁾ giebt in einer Arbeit über das *optisch-anomale Verhalten des Kirschgummis und des Traganths gegen Spannungen* Experimente an, welche die früher von ihm vertretene, von Schwendener bestrittene Auffassung bestätigen, dafs die genannten Substanzen zu denjenigen gehören, welche in Beziehung auf die Doppelbrechung des Lichtes bei Druck und Zug optisch entgegengesetzt reagiren wie Glas, wenn sie in Membranform oder sonst wie im Zustande eines festen, elastischen Körpers vorliegen.

¹⁾ Arch. ph. nat. [3] 20, 268; Compt. rend. 107, 176, 479. — ²⁾ Ann. Phys. [2] 34. 489. — ³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 252. — ⁴⁾ Phil. Mag. [5] 26, 21. — ⁵⁾ Wien. Akad. Ber. (IIa.) 97, 39.

G. Meslin¹⁾ mafs die Phasendifferenzen, welche beim *Durchgange des Lichtes durch dünne Metallschichten* zwischen den beiden Componenten des Stahles, die in respective senkrecht zu der Einfallsebene polarisirt werden; die Ergebnisse bestätigen die älteren diesbezüglichen Beobachtungen Quincke's.

H. W. Vogel²⁾ beschreibt einige *Hilfsmittel für spectroscopische Arbeiten*. Um ein Metallsalz in der Bunsen'schen Flamme zu verflüchtigen, wird eine Lösung desselben in einem schwer schmelzbaren Reagensglase erhitzt, durch welches das Gas geleitet wird, ehe es zum Brenner gelangt. — Eine zweite Notiz betrifft den spectralanalytischen Nachweis von *Chromaten*, die wegen Beimischung fremder färbender Substanzen die charakteristische gelbe Färbung nicht erkennen lassen. Die Substanz soll in Chromoxychlorid übergeführt werden, welches einen braunen Dampf giebt und bei der oben beschriebenen Behandlung im Violett zahlreiche leuchtende Bänder zeigt. — Eine schwach absorbirende Flüssigkeit soll man in einem vertical gestellten Reagensglase untersuchen; um der Linsenwirkung des Bodens zu begegnen, stelle man das Röhrchen in ein zweites, das etwas weiter ist, und schütte ein wenig von der Flüssigkeit in dieses.

A. S. Herschel³⁾ erstattete einen Bericht über die von P. Smith mit einem Satz von *Schneefalkohlenstoffprismen* erreichten Resultate. Es ist eine solche Auflösung des Spectrum erreicht worden, dafs beispielsweise der Mafstab der Darstellung für das Spectrum des Kohlenoxyds der zwanzigfache der Angström-Thalén'schen Darstellung ist, so dafs die beiden *D*-Linien im Abstände von 4 Zoll erscheinen und das ganze Spectrum eine Länge von 220 Fufs einnimmt.

B. Burbank⁴⁾ ist es gelungen, mit Hülfe der Sensibilisirung von Trockenplatten durch Eosin eine *Photographie des wenigst brechbaren Theiles des Sonnenspectrum* zu erhalten, welche bis zur Wellenlänge $\lambda = 990 \mu\mu$ geht.

¹⁾ Compt. rend. 106, 197. — ²⁾ Ber. 1888, 2029. — ³⁾ Ann. Phys. Beibl. 12, 336. — ⁴⁾ Phil. Mag. [5] 26, 391; Chem. News 58, 311.

S. P. Langley¹⁾ ist es gelungen, die bolometrische Untersuchung des *Sonnen- und Mondspectrums* im Infraroth soweit auszudehnen, daß das Spectrum nunmehr die zwanzigfache Länge des sichtbaren Theiles erreicht und bis zu Wellenlängen von 0.18 mm geht, welche Wellenlängen etwa den von schmelzendem Eis ausgesendeten Strahlen zukommen. — Die Vertheilung der Energie und Absorptionsbanden in den neu untersuchten Gebieten gestatten, wichtige Schlüsse auf die Verhältnisse der Absorption der Erdatmosphäre zu ziehen.

E. F. J. Love²⁾ will die Gauß'sche Fehlertheorie anzuwenden wissen auf die Messungen einer und derselben Linie in verschiedenen Spectren, welche als die Messungen eines und desselben Phänomens aufzufassen seien, wenn die Spectrallinie in den verschiedenen Beobachtungen auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist, wie es z. B. der Fall ist bei den Linien im Spectrum des in der Sonne vorhandenen Metaldampfes und den coincidirenden Linien im Sonnenspectrum. Eine methodische *Unterscheidung der wirklichen von zufälligen Coincidenzen zwischen Linien verschiedener Spectra* soll also darauf begründet werden, daß man die Abweichungen zwischen den Beobachtungen als zufällige Beobachtungsfehler behandelt und etwa eine Fehlercurve construirt mit der Abweichung als Abscisse und der Anzahl der Beobachtungen dieses Fehlers als Ordinate. Wenn diese Curve der Gauß'schen Fehlercurve nicht gleicht, so war die Voraussetzung falsch und die Spectrallinien haben verschiedenen Ursprung. Love hat nach diesen Gesichtspunkten einige Constructionen durchgeführt, welche die Anwesenheit von *Cer* auf der *Sonne* wahrscheinlich machen, die von Grünwald³⁾ aufgestellten Beobachtungen zwischen dem *Wasserstoff-* und dem *Wasserspectrum* dessen nur bis zu einem gewissen Grade bestätigen.

H. Deslandres⁴⁾ bestimmte die *Wellenlängen zweier rother Calciumlinien* zu 766,30 und 769,63, wenn D_2 die Wellenlänge 68,89 zukommt. Die Linien zeigen deutliche Umkehrungen und entsprechen der von Mascart zu 768,13 bestimmten.

¹⁾ Phil. Mag. [5] 26. 505; Sill. Am. J. 36. 397. — ²⁾ Phil. Mag. [5] 1. — ³⁾ JB. f. 1887, 344. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 739.

Von E. Demarçay¹⁾ und Lecoq de Boisbaudran²⁾ liegen Bemerkungen über einige *Spectrallinien des Goldes* vor.

G. D. Liveing und J. Dewar³⁾ haben die mit ebenen und concaven (Rowland'schen) Gittern erzeugten *Spectren von Eisen und Cadmium* mit einander verglichen und die nach beiden Methoden bestimmten Wellenlängen der Spectrallinien in guter Uebereinstimmung gefunden. — Sie haben sodann das *Spectrum von Kobalt und von Nickel* studirt und 580 Linien des ersten, 408 des zweiten Metalls im Ultraviolett bestimmt. Es zeigen beide Spectra zwar einige Aehnlichkeit, jedoch keine so durchgreifende Beziehung, als nach der Stellung der beiden Metalle in chemischer Hinsicht zu erwarten wäre. — Eine Arbeit von J. Trowbridge und W. C. Sabine⁴⁾ über das *ultraviolette Spectrum von Metallen* können wir nur anführen, wie auch die Untersuchungen über das *Spectrum des Magnesiums* von Liveing und Dewar⁵⁾.

Ueber A. Grünwald's⁶⁾ Betrachtungen, das *Spectrum des Magnesiums und der Kohle* betreffend, haben wir bereits berichtet⁷⁾.

Derselbe⁸⁾ zieht aus Betrachtungen der arithmetischen Beziehungen gewisser Spectralliniengruppen im *Spectrum des Cadmiums* den Schluß, daß Cadmium eine zusammengesetzte Substanz sei, welche das primäre Element „c“ des Sauerstoffs und Magnesiums in zwei, und das Element „b“ des Wasserstoffs in vier verschiedenen Condensationszuständen enthält⁹⁾.

Ueber K. Olszewski's¹⁰⁾ Untersuchung des *Absorptionsspectrums von flüssigem Sauerstoff und verflüssigter Luft* haben wir bereits berichtet¹¹⁾.

Liveing und Dewar¹²⁾ haben Untersuchungen über das *Absorptionsspectrum des Sauerstoffs* unter großem Druck aus-

¹⁾ Compt. rend. 106, 1228. — ²⁾ Daselbst, p. 1229. — ³⁾ Lond. R. Soc. Proc. 43, 430 (Ausz.). — ⁴⁾ Phil. Mag. [5] 26, 342; Chem. News 58, 247, 247; vgl. hierzu W. N. Hartley, Chem. News 58, 304. — ⁵⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 241. — ⁶⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 1154; Phil. Mag. [5] 25, 343. — ⁷⁾ JB. f. 1887, 344. — ⁸⁾ Wien. Akad. Ber. (Abth. II b) 97, 967; Monatsh. Chem. 9, 956. — ⁹⁾ Vgl. JB. f. 1887, 344. — ¹⁰⁾ Ann. Phys. [2] 33, 570. — ¹¹⁾ JB. f. 1887, 348. — ¹²⁾ Phil. Mag. [5] 26, 286; Chem. News 58, 163.

führt und die älteren diesbezüglichen Beobachtungen von Goroff¹⁾ und Janssen²⁾ bestätigt und erweitert. Um die ultravioletten Strahlen beobachten zu können, wurde die 165 cm lange zählrohrartige Absorptionsröhre in geeigneter Weise durch Quarz-
 -raster geschlossen. Als Lichtquelle diente der elektrische
 -lammenbogen. Bei 85 Atmosphären Druck wurden folgende
 -banden beobachtet: 1. bei *A* des Sonnenspectrums eine sehr
 -dunkle, nach der Seite der größeren Brechbarkeit scharf be-
 -grenzte, durch eine Lichtlinie unterbrochene Bande; 2. eine viel
 -schwächere ähnliche Bande bei *B*; 3. eine dunkle verwaschene
 -Bande von etwa $\lambda = 6360$ bis 6225 mit Maximum bei 6305;
 -4. eine noch dunklere Bande etwas oberhalb *D*, die mit einem
 -charfen Bande bei $\lambda = 5810$ beginnt, schnell ein Maximum
 -erreicht bei 5785 und dann langsam abbläst bis 5675; 5. eine
 -schwache, schmale Bande im Grün bei $\lambda = 5350$; 6. eine starke
 -verwaschene Bande im Blau von $\lambda = 4795$ bis 4750. — Photo-
 -graphien des Spectrums zeigten, daß für violette und ultraviolette
 -strahlen Sauerstoff durchlässig ist bis etwa $\lambda = 2745$; hinter
 -264 scheint alles Licht absorbirt zu werden. Bei späterem
 -Versuche wurde eine Röhre von 18 m Länge benutzt, in welcher
 -bei 90 Atmosphären Druck die durchstrahlte Sauerstoffmenge
 -viel betrug, wie in der Atmosphäre; die Banden erschienen
 -aber viel stärker als die atmosphärischen. — Die Absorption des
 -gasförmigen Sauerstoffs entspricht im Allgemeinen derjenigen
 -von verflüssigtem Sauerstoff nach Olszewski's³⁾ Beobachtungen.

J. Janssen⁴⁾ hat bei Beobachtungen des Sonnenspectrums
 -auf dem Pic du Midi das von Ihm gefundene Bandenspectrum
 -des Sauerstoffs nachweisen können, während bisher nur das
 -Linienpectrum mit den Gruppen *A*, α , *B* erhalten worden war⁵⁾.
 -Nach Janssen's Absorptionsgesetz, welches die Absorption dem
 -Producte aus der Schichtendicke und der Dichtigkeit proportional
 -setzt, müßte dasselbe Spectrum durch eine Schicht flüssigen
 -Sauerstoffs von 4 bis 5 mm Dicke sichtbar sein; thatsächlich

¹⁾ JB. f. 1885, 324. — ²⁾ JB. f. 1885, 324; f. 1886, 305. — ³⁾ JB. f. 1887, 348. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 1118. — ⁵⁾ JB. f. 1885, 324; f. 1886, 305.

wurde es von Olszewski¹⁾ bei einer Schichtdicke von 7 mm beobachtet.

Derselbe²⁾ hat schliesslich auch bei grosser Lufttrockenheit im October Beobachtungen 3000 m über Meer auf einer Höhe der Montblanc-Gruppe angestellt; hier verschwanden die Absorptionsbänder im zweiten Sauerstoffspectrum gänzlich und die Gruppen A, α , B verloren so sehr an Intensität, dass der Schluss, sie gehören der Erdatmosphäre an, gerechtfertigt erscheint.

H. W. Vogel³⁾ hat neben einander auf Azalinplatten die Spectra der Bunsenflamme, der Cyanflamme, des elektrischen Bogenlichtes und des Kohlenoxyds bei kräftigen Entladungen photographisch aufgenommen, um die viel erörterte Frage, ob das *Cyanspectrum* dem reinen Kohlenstoff oder der Verbindung CN als solcher angehöre, zur Entscheidung zu bringen. Er folgert aus dem Ueberblick über Correspondenzen zwischen den Spectren, welche unter den verschiedensten Versuchsbedingungen erhalten wurden, dass gewisse Liniengruppen, welche sich in dem Spectrum der Kohlenwasserstoffe der Bunsenflamme, im Cyanspectrum und im Spectrum des Kohlenoxyds übereinstimmend finden, dem reinen Kohlenstoff zukommen, und dass das Cyanspectrum als ein vollständiges Kohlenstoffspectrum aufzufassen sei.

H. Deslandres⁴⁾ erhielt durch eine Kohlenoxydentladungsröhre bei niederem Druck, als das gewöhnliche Swan-Spectrum in das von Ångström dem *Kohlenoxyd* zugeschriebene sichtbare Spectrum übergang, im ultravioletten Theile ein aus zwei Gruppen bestehendes Bandenspectrum. Dies *ultraviolette Spectrum* ist den *Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs* gemeinsam; es zeigte sich sowohl bei Kohlensäure und Acetylen als auch bei Cyan, aber in diesem Falle mit Stickstoff- und Cyanbanden gemischt. — Es scheint also der Kohlenstoff das Auftreten des ultravioletten Bandenspectrums zu verursachen. — Deslandres untersuchte dieses auch mit Rücksicht auf arithmetische Beziehungen zwischen den Schwingungszahlen, welche den Linien und Banden entsprechen⁵⁾.

¹⁾ Vgl. JB. f. 1887, 348. — ²⁾ Compt. rend. 107, 672. — ³⁾ Berl. Akad. Ber. 1888, 523. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 842. — ⁵⁾ Vgl. JB. f. 1887, 346.

Derselbe¹⁾ veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die *ultravioletten Spectren der Metalloide*, auf die wir ihres reichen und vielumfassenden Inhaltes wegen nur verweisen können. Es werden mit vielen und genauen Literaturangaben die Fortschritte, welche die Spectroskopie der ultravioletten Strahlen in Vervollkommnung ihrer Hülfsmittel und in Erweiterung ihrer Ziele und Anschauungsweisen gemacht hat, historisch und kritisch erörtert, im Anschluß daran die Einrichtungen und Apparate, deren sich Deslandres bei Seinen im Titel genannten Untersuchungen bedient hat²⁾, beschrieben, die Schlußfolgerungen und theoretischen Anstellungen, welche Er aus diesen Spectralstudien zog, dargelegt, und schließlich eine Uebersicht und graphische Darstellungen einer Reihe von Spectren, welche bei geringer Dispersion erhalten wurden, gegeben.

G. D. Liveing und J. Dewar³⁾ haben in einer Untersuchung des *Spectrums der Hydroxygengasflamme* die äußersten ultravioletten, sehr schwachen Partien des Wasserspectrums photographiren können, als Sie nur ein Kalkspathprisma zur Zerlegung benutzten und die Expositionsdauer verlängerten. Ihre Zeichnung umfaßt 780 Linien, bei denen die in Wellenlängen gemessenen Abstände innerhalb verschiedener Gruppen arithmetische Beziehungen erkennen lassen. Sie finden, daß die von Deslandres (oben) behauptete Correspondenz zwischen den Linien A, α , B und entsprechenden Partien im Wasserspectrum keine vollkommene sei; dagegen haben Sie zahlreiche von Grünwald⁴⁾ „berechnete“ Spectrallinien wirklich aufgefunden.

H. Ebert⁵⁾ will den *Uebergang vom Bandenspectrum zum Linienspectrum* auf eine psychophysische Erscheinung zurückführen. Fr. Stenger hat die Erscheinung der „Nebelbände“, welche dem eigentlichen Leuchten glühender Körper vorausgehend auftritt, dadurch erklärt, daß die Empfindungsschwelle nicht für alle Theile des Spectrums gleich tief liege⁶⁾. Ebert

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 15, 5. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1885, 319, 321; f. 1886, 34; f. 1887, 446; sowie das vorhergehende Referat. — ³⁾ Lond. R. Soc. Proc. 43, 347; Chem. News 57, 53. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 344. — ⁵⁾ Ann. Phys. [2] 33, 196. — ⁶⁾ JB. f. 1887, 395.

hat den Schwellenwerth für die verschiedenen Theile untersucht und gefunden, daß die geringste Lichtenergie für die Auslösung der Empfindung im Grün erfordert wird; darauf folgt Roth, dann Gelb, zuletzt Blau. Es soll nun kein specifischer Unterschied zwischen Banden- und Linienspectren bestehen, vielmehr ein helles Bandenspectrum durch bloßes Abdunkeln mittelst eines vor den Spalt des Spectralapparates gesetzten Rauchglases in ein Linienspectrum übergeführt werden, indem die schwächer leuchtenden Partien der Banden mehr und mehr unter die Reizschwelle herabgedrückt werden.

Derselbe¹⁾ beschreibt in einer Mittheilung über den *Einfluß der Dicke und Helligkeit der strahlenden Schicht auf das Aussehen des Spectrums* Versuche, welche die Wüllner'sche Erklärung über die Ursache des Unterschiedes zwischen *Linien- und Bandenspectren* desselben Körpers, daß nämlich Druck- oder diesen mehr oder weniger gleichwerthige Dickenänderungen der leuchtenden Gasschicht das Linienspectrum in ein Bandenspectrum überführen, widerlegen sollen. Den von Wüllner zur Veranschaulichung dieser Veränderung angegebenen Versuch²⁾ findet Ebert nicht beweiskräftig, glaubt vielmehr, daß die Erklärung desselben in Umänderungen der Molekularbeschaffenheit des Gases gesucht werden muß.

A. Wüllner³⁾ macht gegenüber der obigen Polemik Ebert's mit Recht darauf aufmerksam, daß Er niemals in der Vermehrung der Schichtdicke des leuchtenden Gases in anderer Weise die Ursache der *Verwandlung eines Linienspectrums in ein schattirtes Bandenspectrum* gesehen habe, als unter Rücksichtnahme auf die Vermehrung der Helligkeit mit der Dicke der strahlenden Schicht, daß somit Ebert's Versuche, welche die Vermehrung der Helligkeit zeigen sollen, nicht Seine Versuche widerlegen, sondern mit ihnen übereinstimmen. — Wüllner legt sodann Seine Anschauungen über die Ursache der *Gasspectren* ausführlich dar.

H. Ebert⁴⁾ empfiehlt in einer Abhandlung über die *hohen*

¹⁾ Ann. Phys. [2] 33, 155. — ²⁾ Lehrb. d. Experimentalphysik (4. Aufl.) II, 299. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 34, 647. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 39.

Interferenzen für Zwecke der quantitativen Spectralanalyse das Studium der Interferenzfähigkeit des Lichtes bei grossen Gangunterschieden für die Fragen, welche die Vorgänge bei der Lichtentwicklung betreffen, z. B. den Einfluß der Temperatur auf die Spectrallinien eines in der Flamme verflüchtigten Metalles, dessen Kenntniss für die Astrophysik von grösstem Interesse wäre. Es folgt aus der Theorie der Interferenz, daß die Verschiebung einer Spectrallinie (Aenderung ihrer Brechbarkeit) um eine Streifenbreite einer Wellenlängenänderung entspricht, welche dem Gangunterschied umgekehrt proportional ist, wonach eine sehr kleine Verschiebung, die bei niedrigen Interferenzen nicht beobachtet werden kann, sehr wohl entdeckt werden mag, wenn man Interferenzen mit genügend grossen Gangunterschieden herzustellen vermag. Hierzu giebt Ebert geeignete Hilfsmittel an, ein *Interferenzialspectrometer* und einen im Wesentlichen dem Newton'schen Glase entsprechenden *Interferenzapparat*, der bei der grünen Quecksilberlinie die Interferenzen noch bei 80 000 λ beobachten und Streifenverschiebungen von $\frac{1}{10}$ Streifenbreite erkennen liefs, so daß also Aenderungen von $\frac{1}{800\,000}$ der Wellenlänge (entsprechend einer Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes um $\frac{1}{8}$ km) der Beobachtung zugänglich wurden. — Damit jedoch eine solche Genauigkeit der Beobachtung erreichbar ist, muß das untersuchte Licht möglichst homogen, der Streifen also möglichst schmal sein; auch darf die Interferenzfähigkeit des Lichtes nicht durch molekulare Vorgänge in der Lichtquelle gestört werden, wie es zum Beispiel bei einer Vermehrung der Dampfmenge oder des Druckes in einer leuchtenden Flamme oder einer Erhöhung ihrer Temperatur der Fall ist, welche wahrscheinlich in der Weise wirken, daß die leuchtenden Moleküle nicht frei schwingen, sondern sich gegenseitig in ihren Wirkungskreisen stören. — Mit der Streifenverschiebung ist gewöhnlich eine Streifenverbreiterung verbunden, die sich als ein Auseinandertreten zweier in einem gewissen Stadium des Leuchtens coincidirender Streifen auffassen läßt. Ebert beobachtete die Streifenverbreiterung der Linien K_α , Li_α , Na_α , Tl_α , Sr_β , K_β , wenn das Metall verflüchtigt wurde mit Hülfe einer Salzprobe,

welche in die Flamme eines Terquem-Brenners gebracht wurde. Er fand, daß dieselbe wesentlich durch die Dampfmenge in der Flamme bedingt wird, daß die Brechbarkeit der Mitte einer Spectrallinie, welche in Folge von Temperaturerhöhungen sich zu verbreitern anfängt, aber eine gewisse Breite noch nicht überschritten hat, constant bleibt, wogegen bei fortschreitender Verbreiterung eine Verschiebung der Streifenmitte nach dem minder brechbaren Ende des Spectrums zu erfolgt. Eine Erklärung dieser stärkeren Verbreiterung nach dem Roth hin läßt sich jetzt noch nicht geben.

Nach H. Bertin¹⁾ zeigt das *Absorptionsspectrum des sauren Methämoglobins* vier Streifen bei $\lambda = 633, 580, 538,5$ und 500 .

W. A. Tichomirow²⁾ machte einige Mittheilungen über die *Absorptionsspectra ätherischer Oele*, welche dem Arzneischatz angehören, wie *Oleum Bergamottae*, *Cajeputi*, *Aurantii Florum*, *Menthae piperitae*.

F. Stenger³⁾ zählt in einer Abhandlung über die Gesetzmäßigkeiten im Absorptionsspectrum eines Körpers eine Reihe fremder und eigener, alter und neuer Beobachtungen auf, welche darauf hindeuten, daß ein *Einfluß der Molekularaggregation auf die Absorptionerscheinungen* stattfindet. Er ist der Ansicht, daß jede Aenderung im Charakter des Absorptionsspectrums mit einer Aenderung der physikalischen Molekel verbunden ist, welche als eine Disgregation aufzufassen ist. Dagegen sei die Ueberführung eines Körpers aus einem Aggregatzustand in einen anderen ohne Einfluß, wenn die Molekularaggregation sich nicht ändert, und bei Lösungen in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln trete in diesem Falle nur nach der Kundt'schen Regel eine Verschiebung des Absorptionsspectrums ein.

G. Krüfs⁴⁾ hat in einer Abhandlung über Beziehungen zwischen Zusammensetzung und *Absorptionsspectrum organischer Verbindungen* in derselben Weise wie in früheren Arbeiten⁵⁾

¹⁾ Compt. rend. 106, 1243. — ²⁾ Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 545, 561. —

³⁾ Ann. Phys. [2] 33, 577. — ⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 312. — ⁵⁾ JE f. 1883, 252; f. 1885, 327.

Beobachtungsmaterial zusammengetragen, um zu erfahren, ob und welche Aenderungen in den Absorptionsspectren organischer Substanzen eintreten, falls man sie verändert und etwa ein Atom H durch CH_3 , OCH_3 , COOH , NO_2 , NH_2 , Br u. s. w. ersetzt. Das neue Material umfasste die von C. Liebermann¹⁾ für spectralanalytische Beobachtungen dargestellten Oxyanthrachinone, einige Anthracenderivate u. s. w.

C. Liebermann²⁾ berichtet über *Absorptionsspectra der Aether der Oxyanthrachinone*.

W. N. Hartley³⁾ hat Seine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der *Molekularstruktur der Kohlenstoffverbindungen und ihrer Absorptionsspectren* auf die isomeren *Kresole*, die *Dihydroxybenzole* und die *Hydroxybenzoesäuren* ausgedehnt⁴⁾. Eine dem Molekulargewicht der zu untersuchenden Substanz entsprechende Menge in Milligrammen wurde in 20 ccm Alkohol gelöst und das Absorptionsspectrum dieser Lösung photographisch aufgenommen. Es werden die den Wellenlängen der brechbarsten Strahlen, welche noch durchgelassen wurden, entsprechenden Schwingungszahlen besonders aufgeführt, weil diese die Geschwindigkeit der Molekularschwingungen und die Dissipation der Energie bei der Bildung der Verbindungen messen sollen.

H. Becquerel's⁵⁾ Untersuchungen über die *Veränderungen der Absorptionsspectren in den Krystallen* und die *Absorptionsspectra der Didymverbindungen* haben die Versuche zur Grundlage, welche wir bereits nach vorausgegangenen kurzen Mittheilungen besprochen haben⁶⁾. Die zusammenhängende Darstellung gibt einen besseren Ueberblick über die theoretischen Anschauungen Becquerel's, als sich aus den früheren Notizen gewinnen liefs; ein kurzes Referat darüber ist indessen nicht gegeben.

J. Trowbridge und W. C. Sabine⁷⁾ schliessen aus Reflexionsversuchen an galvanisch auf Glas niedergeschlagenen

¹⁾ JB. f. 1886, 306. — ²⁾ Ber. 1886, 2527. — ³⁾ Chem. Soc. J. 53, 641.

⁴⁾ JB. f. 1886, 325; f. 1887, 350. — ⁵⁾ Ann. chim. phys. [6] 14, 170, 259.

⁶⁾ JB. f. 1886, 305; f. 1887, 352. — ⁷⁾ Phil. Mag. [5] 26, 316; Chem. News 58, 216.

Spiegeln von Gold, Kupfer, Nickel, Stahl, Silber, Tellur und Palladium, daß keine *selective Absorption der Metalle* für ultraviolett Licht stattfindet, da die Spectra des reflectirten Sonnenlichtes in allen Fällen bei $\lambda = 290 \mu\mu$ abschnitten. Wenn die absolute Helligkeit der Photographien einen Schluss auf die Reflexionsfähigkeit der einzelnen Metalle gestattet, was nicht zweifellos ist, da die Politur wesentlich in Betracht kommt, so ordnen sich die Metalle in folgende Reihe: *Stahl, Gold, Platin, Palladium, Silber, Tellur, Kupfer.*

W. Wien¹⁾ hat eine Untersuchung über die *Durchsichtigkeit dünner Metallschichten* durchgeführt, um eine von der Maxwell'schen Lichttheorie geforderte Beziehung zwischen der Durchsichtigkeit eines Körpers und seinem *Leitungsvermögen* zu prüfen. Nach der Theorie sollen nämlich vollkommene Isolatoren absolut durchsichtig sein, während das Absorptionsvermögen eines Leiters als Function der Schichtdicke, der elektrischen und magnetischen Constanten desselben und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in ihm bestimmt ist. Die Untersuchung, auf deren Methoden wir nicht eingehen können, entsprach in ihren Resultaten der Theorie nicht; im Allgemeinen wurde die Absorption weit geringer gefunden, als sie hätte sein sollen.

B. Walter²⁾ bestimmte in einer Untersuchung über die *Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der Concentration* für verschiedene Lösungen von Eosin, Fluorescein und Magdalaroth sowohl die absorbirten Lichtmengen (mittelst des Vierordt'schen Spectrophotometers), als auch die Intensität des Fluorescenzlichtes, um zu sehen, wie sich das Verhältniß beider Größen, welches Er das Fluorescenzvermögen der Lösung nennt, mit der Concentration ändert. Es fand sich, daß dieses Fluorescenzvermögen mit zunehmender Verdünnung unaufhörlich wächst, während die Intensität des Fluorescenzlichtes erst zu- und dann abnimmt. Die Abnahme des Fluorescenzvermögens mit steigender Concentration soll darauf schließen lassen, daß feste Körper überhaupt nicht fluoresciren. Da es aber in Wirklichkeit doch feste fluores-

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 48. — ²⁾ Daselbst, 34, 316.

Leuchtende Körper giebt, soll in diesen ein gleichsam verdünnendes Medium vorhanden sein, wie z. B. Krystallwasser.

E. Wiedemann¹⁾ stellte in einer Abhandlung über *Fluorescenz und Phosphorescenz* zunächst eine neue Terminologie für die Lichterscheinungen, die nicht durch eine Temperaturerhöhung allein bedingt sind, auf. Körper, welche nicht durch Steigerung der Temperatur leuchten, sollen luminescirende genannt werden. Fluorescenz und Phosphorescenz sollen also unter dem Namen *Luminescenz* zusammen begriffen werden. Nach der Ursache der Luminescenz kann man alsdann von Photo-, Elektro-, Chemi-, Thermo- u. s. w. -luminescenz reden. — Zweitens werden Versuche mitgetheilt, welche zeigen, daß man die Fluorescenz vieler Flüssigkeiten in eine Phosphorescenz verwandeln kann, wenn man sie mit Gelatine und ähnlichen Colloiden versetzt und mehr oder weniger eintrocknen läßt. Dies wird dahin gedeutet, daß die frei beweglichen Moleküle einer Flüssigkeit nur fluoresciren, während ein Andauern des Leuchtens nach der Beleuchtung, also Phosphorescenz, erst eintritt, wenn die Beweglichkeit der Moleküle beschränkt wird. — Ferner wird das benutzte *Phosphoroskop* beschrieben und seine Theorie entwickelt, auch eine Methode zur photometrischen Untersuchung des Phosphorescenzlichtes angegeben.

Ph. Lenard und M. Wolf²⁾ beobachteten das Auftreten einer Lichtentwicklung bei einem chemischen Proceß, nach der neuen Wiedemann'schen³⁾ Bezeichnung also einer *Chemiluminescenz bei der Oxydation der Pyrogallussäure*. Eine Eder'sche Potaschenentwickler-Lösung (100 g Wasser, 1,35 g Potasche, 0,86 g Natriumsulfit und 0,20 g Pyrogallol), eine Mischung, die sich an der Luft rasch bräunt durch Oxydation der Pyrogallussäure, wird frisch zubereitet mit ungefähr ebensoviel gesättigter Alaunlösung zusammen gegossen; es findet im Moment des Zusammenmischens und kurz nachher ein Aufleuchten der Mischung statt, in welcher die Thonerde des Alauns durch das kohlensaure Kali gefällt wird. Hierbei soll ein Verbrennungsproceß als Ursache

¹⁾ Ann. Phys. [2] 34, 446. — ²⁾ Dasselbst, S. 918. — ³⁾ Diese Seite.

des Aufleuchtens stattfinden, da auf der Oberfläche der Thonerde Pyrogallussäure und Sauerstoff verdichtet und durch diese Verdichtung die Oxydation bis zum Leuchten beschleunigt würde.

Lecoq de Boisbaudran¹⁾ beschreibt *Phosphoreszenzerscheinungen* an kupfer- resp. eisenhaltigem *Calciumcarbonat*, welches wie in früheren Untersuchungen²⁾ unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen beobachtet wird.

G. H. von Wyfs³⁾ erörtert den Gebrauch der neueren Halbschattenpolarimeter, besonders des Apparates von Lippich zur *Bestimmung des Rotationsvermögens activer Substanzen* und gelangt dabei zu dem Schluss, daß zur absoluten Bestimmung des Drehungsvermögens für eine genau definirte Wellenlänge das alte, gebräuchliche Verfahren vorzuziehen sei, während man mit den modernen Polarimetern Untersuchungen ausführen kann, bei denen es erlaubt ist, das Drehungsvermögen nur für einzelne Strahlencomplexe von constanter mittlerer Wellenlänge zu bestimmen, wie beispielsweise bei den Fragen nach dem Dispersionsvermögen. — Die neue Methode wird erläutert an Messungen eines *Terpentinöls*, welches anomale Dispersion zeigte.

Bezüglich der Abhandlung von H. Landolt über *polaristrobometrisch-chemische Analyse*⁴⁾ siehe den vorigen Bericht⁵⁾.

J. Lewkowitsch⁶⁾ ist der Ansicht, daß ein „asymmetrisches“ *Kohlenstoffatom* in den Triderivaten des Benzols mit drei verschiedenen Radicalen auftreten kann, vorausgesetzt, daß die Ladenburg'sche⁷⁾ Prismenformel richtig die Constitution darstellt. Dann liege auch die Möglichkeit einer optischen Activität dieser Derivate vor, indem sie sich in zwei entgegengesetzt drehende spalten können. Indessen hatte eine Untersuchung des vermeintlichen *Drehungsvermögens von Benzolderivaten* (*m-Homo-salicylsäure*, β -*o-Homo-m-hydroxybenzoesäure*, *Methoxytolylsäure* und α -*Mononitro-o-tolylsäure*) ein negatives Resultat.

¹⁾ Compt. rend. 106, 1386, 1708. — ²⁾ JB. f. 1887, 356 f. — ³⁾ Ann. Phys. [2] 33, 551. — ⁴⁾ Ber. 1888, 191; Zeitschr. angew. Chem. 1888, 110, 129. — ⁵⁾ JB. f. 1887, 360. — ⁶⁾ Chem. Soc. J. 53, 781. — ⁷⁾ JB. f. 1875, 294.

G. Goldschmidt¹⁾ fand, entgegen einer Beobachtung von Hesse²⁾, eine Lösung von 17,8 Proc. reinen *Papaverins* in Chloroform optisch inactiv, was es nach der von Goldschmidt aufgestellten Constitutionsformel, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, auch sein mußte.

B. Sorokin³⁾ giebt nach einer Uebersicht über die bisherigen Untersuchungen der *Wechselbeziehungen zwischen dem Drehungsvermögen optischer Verbindungen und ihrer Zusammensetzung* ein Verfahren an, etwaige Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen verschiedener Derivate derselben Substanz aufzuklären. Man soll von den beiden Körpern Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln herstellen und das Verhältniß der jeweiligen Drehungsvermögen berechnen. So läßt sich aus dem Umstande, daß die Lösungen von *Dextroeanilid* und *Dextroscopolan* in Methyl- und Aethylalkohol nahezu gleiches Drehungsvermögen zeigen, schließen, daß beide gleiches molekulares Drehvermögen haben. Ebenso sollen *Helicin* und *Salicin* gleiche Molekulardrehung besitzen.

R. Přibram⁴⁾ weist in einer Mittheilung über den *Einfluss der Gegenart inactiver Substanzen auf die Drehung des Traubenzuckers* darauf hin, daß die Aenderung der Rotation der Glycose durch inactive Moleküle, welche sich sowohl im Sinne einer Erhöhung, als einer Verminderung der Drehung äußern kann, auf die Bildung beziehungsweise den Zerfall von Krystallmolekülen in der Flüssigkeit zurückzuführen sei⁵⁾. Diese Erklärung scheint jedoch nur bei Traubenzucker und Substanzen mit Birotation berechtigt zu sein; um die Ursachen der Rotationsänderung bei anderen Substanzen aufzudecken, untersuchte Přibram weiter den Einfluss, welchen der Zusatz von Aceton, Alkoholen, Estern und Säuren auf die *Drehung der Weinsäure* ausübt⁶⁾. — In beiden Abhandlungen werden außer den Beobachtungstabellen auch Interpolationsformeln zum Zwecke der Analyse mitgetheilt.

¹⁾ Wien. Akad. Ber. (Abth. IIb) 97, 5; Monatsh. Chem. 9, 42. — ²⁾ JB. f. 1875, 136. — ³⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 320. — ⁴⁾ Wien. Akad. Ber. (Abth. IIb) 96, 375; Monatsh. Chem. 9, 395. — ⁵⁾ Vgl. JB. f. 1887, 363. — ⁶⁾ Wien. Akad. Ber. (Abth. IIb) 97, 460.

D. Gernez¹⁾ schließt aus dem Verlauf der Aenderungen, welche das *optische Drehungsvermögen der Weinsäure* bei Zusatz wechselnder Mengen von wolframsaurem Kali oder Natron erfährt, auf das Vorhandensein von Doppelverbindungen mit je einem Molekül des Wolframats und einem resp. zwei Molekülen der Weinsäure²⁾.

G. Denigès und E. Bonnans³⁾ untersuchten das *Drehungs- und Reduktionsvermögen der Lactose*. Sie geben für die Ablenkung einer Milhzuckerlösung auf die Temperatur 20° die Formel $x = \varrho + (1020 - t)/1000$, worin ϱ die bei der Temperatur beobachtete Drehung bedeutet. 97 Grade des Saccharimeters von Laurent entsprechen bei 20° einer 20procentigen Lösung von wasserhaltiger, oder einer 19procentigen Lösung von wasserfreier Lactose. Für das Drehungsvermögen ergaben sich verschiedene Werthe, je nachdem ein Polarimeter mit empfindlicher Farbe oder ein Halbschattenapparat mit Natriumflamme verwendet wurde. Das Reduktionsvermögen der Lactose wurde in Beziehung auf die Fehling'sche Lösung bestimmt.

A. Herzfeld's⁴⁾ Bemerkungen über die *specifische Drehung der krystallisirten Lävulose* betreffen die Erklärung von Verschiedenheiten, welche sich bei Präparaten verschiedener Herkunft gefunden haben.

J. H. Long⁵⁾ studirte in ähnlicher Weise die Aenderungen im *Drehungsvermögen des Seignettesalzes*, wenn den Lösungen derselben inactive Substanzen zugefügt wurden. Natriumsalz brachten stets eine Verminderung, Kalium- und Ammoniumsalz eine Vergrößerung der Drehung hervor.

Nach W. Hartmann⁶⁾ ändert sich das *specifische Drehungsvermögen der (Rechts-) Camphersäure und ihrer Salze* in Lösungen langsam; es nimmt bei steigendem Procentgehalt zu und läßt sich als lineare Function der Concentration darstellen. Das Anhydrid der Säure ist optisch inactiv. Die untersuchten

¹⁾ Compt. rend. 106, 1527. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1887, 362. — ³⁾ Chem. Centr. 1888, 603, 711 (Ausz.). — ⁴⁾ Chem. Centr. 1888, 1502 (Ausz.). — ⁵⁾ Sil. Am. J. [3] 36, 311; Chem. News 58, 313. — ⁶⁾ Ber. 1888, 221.

camphersauren Salze von Li, Mg, NH_4 , Ca, Na, K, Ba zeigen, daß ihre spezifische Rotation bei gleicher Concentration um so mehr abnimmt, je höher das *Molekulargewicht* ist. Die Werthe für die molekularen Drehungen, welche äquivalenten Mengen der Salze entsprechen, sind sehr nahe unter einander übereinstimmend; dasselbe ist dann auch der Fall bezüglich der aus den Salzen abgeleiteten spezifischen Rotation der freien Camphersäure, so daß also die active Atomgruppe in allen Salzen die gleiche Stärke ihres Drehungsvermögens behält. Auf die in den Tabellen niedergelegten Beobachtungszahlen kann hier nicht näher eingegangen werden.

O. Wiener's¹⁾ geometrische Darstellung der gemeinsamen Wirkung von *Circularpolarisation und Doppelbrechung* können wir nur erwähnen; ebenso die Arbeit von W. Wedding²⁾ über die *magnetische Drehung der Polarisationssebene* bei wachsender Doppelbrechung im dilatirten Glase.

W. H. Perkin³⁾ hat im Verfolg früherer Untersuchungen⁴⁾ das molekulare *magnetische Rotationsvermögen einiger ungesättigter aciebasischer Säuren und ihrer Derivate* bestimmt und aus den erhaltenen Zahlen Schlüsse auf die chemische Natur der Verbindungen gezogen. Letztere waren: *Citracon-, Glutar-, Malein-, Malonsäure*; die Anhydride der Citracon-, Malein-, *Pyroweinsäure*; Citraconsäure-, *Fumarsäure*-, Glutarsäure-, *Itaconsäure-Aethyläther* u. s. w., einige Chloride derselben Säuren; außerdem *Mesityloxyd*.

Eine Untersuchung von J. Schramm und J. Zakrzewski⁵⁾ über die Energie der *Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe* unter dem Einfluß der verschiedenen Theile des *Sonnenspectrums* ist bereits besprochen worden⁶⁾.

G. Staats⁷⁾ hat im Anschluß an Seine Versuche, auf mit Eisenchlorid behandelten Silberplatten durch *Sonnenlicht* die Farben aufgelegter Gläser zu erzeugen⁸⁾, die gefärbten Schichten

¹⁾ Ann. Phys. [2] 35, 1. — ²⁾ Dasselbst, S. 25. — ³⁾ Chem. Soc. J. 53, 561. — ⁴⁾ JB. f. 1886, 313; f. 1887, 364. — ⁵⁾ Wien. Akad. Ber. (Abth. IIa) 96, 8. — ⁶⁾ JB. f. 1887, 366. — ⁷⁾ Ber. 1888, 2199. — ⁸⁾ JB. f. 1887, 366.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

des *Chlorsilbers* von der dünnen Silberplatte abzulösen, was durch Auflösen des unveränderten Silbers in Salpeter erreicht wurde. Die abgelösten, rothen und violetten Blätter zeigten im durchgehenden wie im reflectirten Lichte die gleiche Farbe, woraus geschlossen wird, daß die Farben durch stehende Interferenzwellen erzeugt werden.

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

H. Landolt¹⁾ hat einige Vorlesungsversuche mitgeteilt. Zur *Sauerstoffentwicklung* aus chlorsaurem Kali soll man aufer dem Braunstein noch Chlorkalium (den Rückstand von einer früheren Bereitung) hinzusetzen. Die Entwicklung wird dadurch vollkommen regelmässig, auch soll der Sauerstoff weniger Chlor enthalten. — Um das *Verschwinden des Sauerstoffs bei der Verbrennung* zu zeigen, dient Eisenpulver. Zwei Glaskugeln von 1 Liter Inhalt sind durch Schliff oder Kautschuk luftdicht verbunden; die eine geht nach unten in eine Röhre, die andere nach oben in eine 4 cm weite Oeffnung aus. Letztere kann mit einem Stöpsel verschlossen werden, durch welchen drei Kupferdrähte hindurchgehen. Der mittlere trägt einen Kupferlöffel, die beiden seitlichen sind durch einen dünnen Platindraht verbunden, dessen Mitte bis in das Schälchen herabgebogen werden kann. Nachdem der Apparat, in Wasser tauchend, mit Sauerstoff gefüllt ist, wird der Stöpsel mit den drei Drähten eingesetzt, und durch einen Strom von vier Bunsenelementen das im Löffel befindliche Eisenpulver entzündet. — Die *Gewichtszunahme bei der Verbrennung* kann durch schwammförmiges Zinn²⁾ gezeigt werden, das man sich durch Fälln einer Zinnchlorürlösung mit Zink, Auswaschen des Niederschlages zuerst mit Wasser, dann mit

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 1324; Ausz. aus Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht 1, 250. — ²⁾ Bezügl. der Anwendung von Stanniol zu diesem Zwecke vgl. Rosenfeld, JB. f. 1883, 261.

Alkohol und rasches Trocknen bereitet. — Die *Verbrennung des Eisens* unter Erscheinungen, wie sie beim *Bessemerprocess* auftreten, geht vor sich, wenn man weißes Spiegeleisen auf einer Unterlage von Retortenkohle im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse erhitzt. — Die *umgekehrte Verbrennung* läßt sich in der von Thomsen¹⁾ angegebenen Weise ausführen. Statt eines Glaszylinders wendet man jedoch mit Vortheil einen solchen aus Glimmer an.

G. Craig²⁾ hat einen einfachen *Apparat* angegeben, um das Experiment der *umgekehrten Verbrennung der Luft* in einer *Leuchtgase* auszuführen. Derselbe besteht aus einer Flasche, an deren Hals seitlich eine Röhre angeschmolzen ist, um das Leuchtgas zuzuführen, und welche auf dem Boden eine runde Oeffnung besitzt, die mit Asbestpappe ausgekleidet ist, um eine Brenneröffnung zu bilden und gleichzeitig das Glas vor dem Zerspringen zu schützen. Der Hals der Flasche ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen eine weite, leicht bewegliche Röhre hindurchgesteckt ist. Nachdem man die Röhre zunächst bis an die Oeffnung im Boden der Flasche vorgeschoben und die Flasche mit Leuchtgas gefüllt hat, wird sie umgedreht und das Gas entzündet. Durch den Zug des ausströmenden Leuchtgases wird auch die Luft durch die weite Glasröhre mitgerissen und es genügt ein einfaches Zurückschieben der Röhre in den Bauch der Flasche, um daselbst die Luft in der mit Leuchtgas erfüllten Atmosphäre brennen zu lassen.

G. A. Hirn³⁾ hat beobachtet, daß beim Auslöschen einer Spirituslampe der Docht an einer verkohlten Stelle noch mehrere Stunden fortglimmte. Diese Erscheinung hat nach ihm seinen Grund darin, daß sich der verkohlte Theil wie eine *Platinspirale* verhielt und die *flammenlose Verbrennung des Weingeistes* bewirkte. Die Bedingungen, unter denen sich die Erscheinung hervorrufen läßt, dürften jedoch nicht oft erfüllt werden.

¹⁾ JB. f. 1870, 198. — ²⁾ Chem. News 58, 55. — ³⁾ Compt. rend. 106, 1784.

Um Sauerstoff in Ammoniak oder Wasserstoff in Salpetersäure zu verbrennen, bedienen sich W. R. Hodgkinson und F. K. Lowndes¹⁾ einer etwa 1 mm weiten und 8 bis 9 cm langen Platinspitze, durch welche der Sauerstoff in eine, sehr concentrirte Ammoniak (0,88 spec. Gewicht) enthaltende Halbliterflasche mit weitem Halse eingeführt wird. Man entzündet den entweichenden Sauerstoff an der Spitze, welche in starkes Glühen geräth, wonach sie in das flüssige Ammoniak getaucht werden kann, woselbst der Sauerstoff zu brennen fortfährt, welcher Vorgang die Platinröhre in der Regel zum Schmelzen bringt. Bei einem gewissen Druck des Sauerstoffgases entweichen dicke Dämpfe von Ammoniumnitrat oder -nitrit, und lagern sich an dem oberen Theil des Halses ab. In demselben Apparat läßt sich auch die Verbrennung des Wasserstoffs in Salpetersäure zeigen. Führt man die Platinspitze nur soweit in das die Salpetersäure enthaltende Gefäß ein, daß die Spitze der brennenden Wasserstoffflamme gerade die Oberfläche der Säure berührt, so wird sie weißglühend, und eine zart gefärbte, conische Flamme breitet sich von dem Halse der Flasche bis auf die Oberfläche der Säure aus, während weiße Dämpfe von Ammoniumnitrat oder -nitrit entweichen. Wird die weißglühende Spitze in die Säure eingetaucht, so entweichen rothe Dämpfe, und der Wasserstoff fährt in der Säure so lange zu brennen fort, bis dieselbe sehr verdünnt geworden ist.

Dieselben²⁾ haben einen einfachen Vorlesungsapparat zur Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure angegeben. Derselbe besteht aus einer an beiden Enden offenen Glasglocke. Durch den engeren Hals ist ein Kautschukpfropfen gesteckt, in welchem mittelst eines Holzstabes ein Platindraht angebracht ist, welcher am oberen Ende etwas Platinschwamm trägt. Der obere Theil der Glocke ist mit einer Holzplatte verschlossen, durch welche zwei Glasröhren hindurchgehen, welche an ihrem unteren Theile rechtwinkelig gebogen sind, so daß ihre Oeffnungen dem Platinschwamm gegenüber sich befinden. Läßt man nun durch die eine Röhre Sauerstoff, durch die andere Schwefeldioxyd hindurch-

¹⁾ Chem. News 58, 27. — ²⁾ Daselbst 57, S. 193.

treten, so vereinigen sich die beiden Gase auf dem Platinschwamm und die Glocke füllt sich bald mit den weissen Nebeln von Schwefelsäureanhydrid.

F. Wilbrand¹⁾ hat zur Erläuterung der *Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern* einen einfachen Vorlesungsapparat construirt. In einem Kolben wird schweflige Säure entwickelt, die in einem Geißler'schen Kugelapparat mit Salpetersäure in Berührung kommt. Braune Dämpfe von Untersalpetersäure bilden sich, welche durch einen zweiten, mit Wasser gefüllten Kugelapparat hindurch geleitet werden. Aus diesem entweicht ein farbloses Gas, das beim Eintritt in eine große Flasche braun wird und sich dadurch als Stickoxyd zu erkennen giebt, während im Kugelapparat Salpetersäure und etwas salpetrige Säure zurückbleiben. Auf Zutritt von Wasserdampf zu der durch den Sauerstoff der Luft neugebildeten Untersalpetersäure entsteht wieder Salpetersäure und Stickoxyd. Der Dampfstrom ist so angeordnet, daß er zugleich neue Luft in den Kolben reißt. Wird während des Versuches dieses Luftzuführungsrohr verschlossen, so bleibt der Kolbeninhalt farblos und die aus einem U-Rohr austretenden braunen Dämpfe zeigen den Verlust von Salpetersäure an. Der Versuch wird unterbrochen, sobald die Entwicklung der braunen Untersalpetersäure aus dem ersten Kugelapparat nachläßt; derselbe enthält dann Schwefelsäure.

G. Neumann²⁾ hat Methoden zur Entwicklung von *Salzsäure-, Ammoniakgas und Stickstoff* mit Hülfe constant wirkender Gasentwickelungsapparate angegeben. Die Darstellung von *Salzsäuregas* geschieht am besten aus *Carnallit* und concentrirter Schwefelsäure. Da die Säure nur allmählich auf das Mineral einwirkt, so entsteht kein starker Gasstrom. Die Entwicklung ist sehr gleichmäßig und dauert bei Anwendung von 0,5 kg Carnallit zwei bis drei Tage. — Zur Entwicklung von *Ammoniakgas* läßt man auf festes Kalihydrat Ammoniakflüssigkeit einwirken. Da die Einwirkung ziemlich heftig ist, so darf

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1888, 57; Ausz. aus Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht. — ²⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 342.

die Ammoniakflüssigkeit das Kalihydrat nur wenig befeuchten. 200 g Kalihydrat können so einen circa zehn Stunden dauernden, kraftigen Ammoniakstrom entbinden. Die restirende Kalilauge laßt sich nach Vertreiben des Ammoniaks wie jede andere wässerige Kalilauge benutzen. — *Stickstoff* entwickelt man am besten durch Oxydation von Ammoniak mittelst unterchlorigsaurem Kalk, der in Form von Würfeln nach Winkler¹⁾ verwendet wird. Das entweichende Gas muß vorher durch Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure gewaschen werden. Als Gasentwicklungsapparat bedient Er sich einer Woulff'schen Flasche, in welche die Röhren zweier tubulirter Kugeln eingepaßt sind, und von denen die eine zur Aufnahme der Flüssigkeit, die andere, mit einem Glashahn versehene, zur Aufnahme des festen Ingredienz bestimmt ist.

B. Lepsius²⁾ hat die von Nilson und Pettersson³⁾ zur Bestimmung des Atomgewichtes der seltenen Erdmetalle benutzte Methode (Erhitzen der Metalle in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas und Ermittlung des freiwerdenden Wasserstoffs) zu einem Vorlesungsversuch verwendet, um die *Valenz verschiedenwerthiger Metalle* zu veranschaulichen. Wendet man hierbei den Atomgewichten proportionale Gewichtsmengen ein, zwei- und dreiwertiger Metalle an, so verhalten sich die entwickelten Wasserstoffvolumina wie die Valenzen derselben, also wie 1 : 2 : 3. Als einwerthiges Element eignet sich besonders das *Thallium*, als zweiwerthiges das *Zink*, als dreiwertiges das *Aluminium*. Die trockene *Salzsäure* wird in dem Norblad'schen Apparat⁴⁾ mit concentrirter Schwefelsäure aus einem Stück sublimirten Salmiaks entwickelt und die Salzsäure in einer Waschflasche mit Schwefelsäure getrocknet (eine mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Röhre einzuschalten, ist für diesen Versuch nicht nöthig). Zum Auffangen des Wasserstoffs dienen drei Meßröhren, welche unten in eine mit Quecksilber abgeschlossene Röhre zusammenlaufen, in welches die aus dem Verbrennungsrohr

¹⁾ JB. f. 1887, 371. — ²⁾ Ber. 1889, 556. — ³⁾ JB. f. 1886, 59. —

⁴⁾ Chem. Centr. 1888, 304.

austretenden Gase zuerst eintreten. Ueber dem Quecksilberabschlufs theilt sich dasselbe unter einem Winkel von 120° in drei Arme, welche 10 cm genau horizontal laufen und dann im rechten Winkel nach oben gebogen sind. Sie sind durch gut eingeschliffene Hähne geschlossen und vom Hahn aus möglichst genau in Kubikcentimeter getheilt. Etwas unter dem Kreuzstück ist noch ein Steigrohr mit Reservoir und Entleerungshahn angeschmolzen. Das ganze Rohr wird durch eine auf einem eisernen Dreifufs drehbare Messingfassung, die gleichzeitig als Handhabe dient, festgehalten. Der ganze Apparat ist mit Stellschrauben versehen, welche gestatten, den Apparat entweder vertical zu stellen, oder ihn nach drei Seiten hin ein wenig zu neigen. Ueber dem Quecksilber ist der Apparat mit ca. 5 procentiger Kalilauge angefüllt. Vor der Vorlesung werden die doppelten Atomgewichte in Milligrammen genau abgewogen und in das Verbrennungsrohr mit Hülfe eines Glasstabes derart eingeschoben, dafs sie circa 10 mm von einander entfernt sind; zuerst 408 mg Thallium, darauf 113 mg Zink, und schliesslich 54 mg Aluminium. Es wird der Salzsäurestrom langsam in Thätigkeit gesetzt und wenn sämtliche Luft verdrängt ist, zuerst das Thallium erhitzt und gleichzeitig der Mefsapparat mit Hülfe einer Stellschraube derartig gestellt, dafs das entweichende Gas nur in eine der drei Mefsröhren eintreten kann. Nach wenigen Minuten hat sich dieselbe mit genau 2 mg Wasserstoff oder 22,32 ccm angefüllt. Nachdem der Wasserstoff ganz aus dem Rohre ausgetrieben ist, wird der Dreifufs des Mefsapparates um 120° gedreht, so dafs die kommenden Gasblasen in das zweite Mefrohr eintreten müssen, und nun das Zink mit der Bunsenflamme erhitzt. Nach kurzer Zeit füllt sich dieses Rohr mit genau 4 mg oder 44,62 ccm Wasserstoff. Nach nochmaligem Drehen des Fusses um 120° wird endlich das Aluminium zum Schmelzen erhitzt und in dem dritten Rohre 6 mg oder 67,86 ccm Wasserstoff angesammelt. Die Chloride haben sich an den kälteren Stellen des Rohres als Sublimate oder in Form erstarrter Tropfen angesammelt. Damit der Versuch gelinge, ist es nothwendig, dafs die Salzsäure völlig trocken sei; man hat daher zur Entwicklung wie zum Trocknen ganz concentrirte

Schwefelsäure anzuwenden, sowie jede Feuchtigkeit aus der Leitungs- und Verbrennungsröhre fern zu halten.

Auch J. Torrey¹⁾ empfahl zur *Demonstration des Aequivalentgewichtes*, die beim Auflösen der Metalle in Säuren entwickelten Wasserstoffmengen zu bestimmen. Diejenige Quantität Metall, welche 1 mg Wasserstoff entwickelt, giebt dann das Aequivalentgewicht in Milligrammen ausgedrückt an.

V. Meyer²⁾ hat, um die mächtige Wirkung, die der explodierende Chlornickstoff ausübt, noch besser zu zeigen, eine Anordnung angegeben, bei welcher sich die *Explosion des Chlornickstoffs* im geschlossenen Glase ausführen lässt. Zu diesem Zwecke wird in einem birnenförmigen, etwa 1 Liter fassenden Kolben von dünnem Glase der Chlornickstoff in der bekannten Weise erzeugt, so dass sich erbsengroße Tropfen desselben auf der Oberfläche der Salmiaklösung ansammeln, die sich dort längere Zeit schwimmend erhalten, wenn man nicht, wie es sonst der Fall ist, durch Schütteln ihr Heruntersinken veranlasst. Der Kolben steht unter einem aus grossen Scheiben bestehenden Glaskasten, welcher auf den Experimentirtisch gestellt wird und Zuhörer wie Lehrer allseitig durch eine oder besser zwei Glasscheiben von dem Kolben trennt. Ausserhalb des Glaskastens befindet sich, die Kuppe des Kolbens überragend, ein Scheidetrichter, dessen unterer Theil mittelst eines langen Gummischlauches und eines nach oben umgebogenen Glasröhrchens mit dem Kolben so in Verbindung steht, dass man, wie aus einer gebogenen Pipette, eine leichtere Flüssigkeit wie Terpentinöl in der Salmiaklösung aufsteigen lassen kann. In den Scheidetrichter und den verbindenden Gummischlauch bringt man Salmiaklösung, auf welcher im Scheidetrichter selbst eine beträchtliche Schicht von Terpentinöl schwimmt. Hat sich genügend Chlornickstoff im Kolben angesammelt, so öffnet man den Hahn des Scheidetrichters ein wenig, so dass die Salmiaklösung und, ihr folgend, das Terpentinöl, langsam hinuntersinken und in etwa einer Minute den Kolben gelangen kann. In dem Augenblicke, wo das

¹⁾ Chem. News 57, 166. — ²⁾ Ber. 1888, 26.

Terpentinöl die Salmiaklösung berührt, erglüht der obere von Flüssigkeit freie Theil des Kolbens, der Chlorstickstoff explodirt mit donnerähnlichem Knall und die Salmiaklösung, sowie die Trümmer des Kolbens werden in dem Glaskasten umher geschleudert. Der Vorsicht halber, um im Inneren des Kastens keinen Druck entstehen zu lassen, läßt man die Thüren des Kastens nach derjenigen Seite, an welcher sich niemand befindet, halb offen stehen. Auffallend ist bei diesem Versuche, daß der Kolben nur in Stücke von mäßiger Gröfse zerbrochen wird, sowie, daß niemals die gesammte Menge des Chlorstickstoffs explodirt, sondern in kleinen Tröpfchen in die darunter gestellte Bleischale fällt und sich erst nachträglich zersetzt.

Allgemeines.

H. Carrington Bolton¹⁾ hat eine Zusammenstellung der seit 1877 bis 1887 entdeckten *neuen Elemente* unter Angabe des Ursprungsmaterials, des Entdeckers und der bezüglichen Literatur veröffentlicht.

Er. Mallard²⁾ hat Seine³⁾ *krystallographischen Mittheilungen* der von Ebelmen³⁾ dargestellten krystallisirten Substanzen ausführlicher veröffentlicht.

L. Ricciardi⁴⁾ hat in einer ausführlichen Abhandlung über *Vulkanchemie* Versuche zwischen den Gesteinen der *Euganischen Hügel*, des *Monte Amiata* und der Insel *Pantellaria* angestellt, worüber ein Auszug nicht gut gebracht werden kann. Das gleiche ist der Fall mit einer zweiten Mittheilung Desselben⁵⁾ über die *Vulkanchemie* der Gesteine des Vulkans *Vulsinii*.

T. Carnelley und J. Walker⁶⁾ haben durch Ermittlung der Aenderung in der Zusammensetzung der Hydrate bei steigendem Erhitzen, sowie durch Bestimmung der Minimaltemperatur,

¹⁾ Chem. News 58, 188. — ²⁾ Ann. Min. 12, 427. — ³⁾ JB. f. 1887, 384. —

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 18, 32. — ⁵⁾ Dasselbst, S. 268. — ⁶⁾ Chem. Soc. J. 53, 59 bis 101.

bei welcher die vollständige Entwässerung stattfindet, Aufschluß über die *Polymerisation der Metalloxyde*¹⁾ zu erhalten versucht. Ihre Resultate, die in umfangreichen Tabellen, sowie in Diagrammen enthalten sind, gestatten folgende allgemeine Schlüsse:

1. *Gefälltes Antimonoxyd* ist wasserfrei, beim Erhitzen erleidet es folgende Veränderungen: Sb_2O_3 oder $\text{Sb}_{20}\text{O}_{30}$, ist beständig bis 360° , dann erfolgt rasche Absorption von Sauerstoff unter Bildung von $\text{Sb}_{20}\text{O}_{32}$ (?); das letztere ist beständig bis 415 bis 440° , wonach weitere Absorption von Sauerstoff unter Bildung von $\text{Sb}_{20}\text{O}_{35}$ (?) stattfindet. Letzteres ist verhältnißmäßig beständig zwischen 500 und 565° ; dann erfolgt eine dritte Absorption von Sauerstoff unter Bildung von Sb_2O_4 oder $\text{Sb}_{20}\text{O}_{40}$, welches letztere beständig von 590 bis 775° ist.
2. Folgende beständige Hydrate scheinen zu existiren: *Silberhydroxyd*, $\text{Ag}(\text{OH})$, beständig bis gegen 100° , dann rascher Verlust von Wasser unter Bildung von Ag_2O , letzteres beständig zwischen 180 und 270° , dann Reduction zu metallischem Silber, wie bei 300 bis 340° vollständig ist. *Quecksilberhydroxyd*, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, beständig bis etwa 100° , vollständige Entwässerung bei etwa 175° , Zersetzung in Hg und O bei 415 bis 440° . *Cerdioxydhydrat*, $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bleibt beständig von 385 bis 600° , über 600° verliert es Wasser und wird lachsfarben. *Kobaltoxydhydrat*, $5\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, bleibt beständig bis 75° . Die folgenden Angaben über das Verhalten des *Bleihyperoxyds* haben auch für die Darstellung der *Mennige* einiges Interesse. Das *Hydrat* $3\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird vollständig entwässert bei etwa 230° ; PbO_2 , beständig bis etwa 280° , Verlust von Sauerstoff unter Bildung von Pb_2O_3 zwischen 280 und 290° ; dieses beständig bis 360° , dann neues Fortgehen von Sauerstoff unter Bildung von Pb_3O_4 zwischen 360 und 415° ; dieses beständig bis 530° , dann Bildung von PbO zwischen 530 und 580° ; letzteres beständig bis über 815° . *Thalliumhydroxyd*, $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wird vollständig entwässert bei etwa 230° ; Tl_2O_3 , beständig bis 360° , Reduction zu $3\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ zwischen 360 und 440° , das bis 565° beständig bleibt, dann rascher Verlust von Sauerstoff und Verdüchtigung von Tl_2O . Diese Resultate stimmen ganz mit

¹⁾ Henry, JB. f. 1885, 357.

Henry's Theorie¹⁾, daß die bekannten Metalloxyde, Polymeren $n(\text{ROx})$ der einfachen nicht bekannten Oxyde ROx sind. Die Temperaturen, bei welchen die Hydrate vollständig zersetzt werden, scheinen sich innerhalb der Gruppen und Reihen des periodischen Gesetzes in annähernd regelmäßiger Weise zu ändern.

F. Richarz²⁾ hat in Entgegnung auf die Traube'sche Ansicht über *Sauerstoff-Molekülverbindungen*³⁾, über die *Constitution der Superoxyde* auf Grund der von Helmholtz'schen elektrochemischen Theorie⁴⁾ Betrachtungen angestellt. Nach dieser Theorie ist jede Valenzstelle eines Atoms mit einem Elementarquantum positiver oder negativer Elektricität beladen. Die Kraft, mit welcher die Valenzen einander binden, ist identisch mit der Anziehung der elektrischen Elementarquanta. Diese selbst werden von den Atomen in einer für jedes Element charakteristischen Anziehung festgehalten. Die Metalle und der Wasserstoff haben eine viel stärkere Anziehung zur positiven Elektricität als zur negativen, umgekehrt verhält sich Sauerstoff. Die stabilsten chemischen Verbindungen sind diejenigen, in welchen alle Valenzen mit einem Elementarquantum derjenigen *Elektricität* beladen sind, zu welcher das betreffende Atom die grössere Anziehung hat. Nach diesen Grundsätzen werden wir in allen Superoxyden die Valenzen der Metalle und des Wasserstoffs als positiv beladen annehmen, diejenigen Valenzstellen des Sauerstoffs, welche an die positiven Valenzen von Metall oder Wasserstoff gebunden sind, müssen demnach negativ beladen sein. Daraus ergibt sich für die *Ozonide*, bei welchen alle Sauerstoffvalenzen an Metall gebunden sind, daß diese auch sämtlich negativ beladen sind. Bei den *Antozoniden* dagegen, welche sämtlich zwei Sauerstoffatome enthalten, die sich mit einer Valenz gegenseitig binden, muß diese bei einem der beiden Sauerstoffatome positiv beladen sein. In dieser, in den Antozoniden enthaltenen, positiv beladenen

1) JB. f. 1885, 357. — 2) Ber. 1888, 1675. — 3) JB. f. 1887, 319; f. 1886, 326; vgl. auch den theoretischen Theil dieses Berichtes. — 4) JB. f. 1881, 87; f. 1887, 318.

Sauerstoffvalenzstelle liegt die Erklärung für den größeren Energievorrath, welchen dieselben den Ozoniden gegenüber besitzen und welcher sich auch in ihrem thermochemischen Verhalten offenbart. Denn da Sauerstoff zur negativen Elektrizität eine weit größere Anziehung besitzt als zur positiven, so repräsentirt jede positiv beladene Valenz desselben ein gewisses Arbeitsquantum, welches dann gewonnen werden kann, wenn die Valenz ihre positive Ladung gegen negative austauscht. Bei diesem Austausch wird nämlich die Entziehung der schwach angezogenen positiven Ladung eine geringere Arbeit erfordern, als bei der Beladung mit der stark angezogenen negativen Elektrizität gewonnen wird. Diesen, durch die positiv beladene Sauerstoffvalenz repräsentirten Energievorrath enthalten sämtliche Antozonide, wie *Wasserstoffhyperoxyd*, *Baryumhyperoxyd* etc., nicht aber die Ozonide, wie *Bleihyperoxyd*, *Manganhyperoxyd* etc. Damit der in letzteren enthaltene Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd bilden könnte, müßte einer seiner Valenzen die kräftig angezogene negative Ladung entzogen und dafür schwach angezogene, positive Ladung mitgetheilt werden. Das *Ozon* ist den Antozoniden beizugesellen. Seine endothermische Bildung beweist, abgesehen von jeder theoretischen Vorstellung, daß es einen Vorrath an Energie besitzt. Wenn sich trotzdem aus *Ozon* und *Wasser* kein *Wasserstoffhyperoxyd* bildet, so ist dies auf das Fehlen einer Einwirkung von Säuren, wie sie zur Bildung von *Wasserstoffhyperoxyd* nothwendig ist, zurückzuführen. Dagegen läßt sich durch ozonisirten Aether oder Terpentinöl *Wasser* zu *Wasserstoffhyperoxyd* oxydiren. Während die directe Bildung eines Antozonids aus einem Ozonid nicht erfolgen kann, ist dagegen das Umgekehrte, z. B. die Bildung von *Bleihyperoxyd* aus *Wasserstoffhyperoxyd* möglich. Auch die übrigen Eigenthümlichkeiten im Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden sind auf Grund der entwickelten Theorie erklärbar. Die gegenseitige Zerstörung von *Ozon* und *Wasserstoffhyperoxyd* geschieht in der Weise, daß die beiden in ihnen enthaltenen $(+O-)$ -Atome sich zu neutralem Sauerstoff vereinigen. In diesem und in anderen Fällen ist zu dem Entweichen von neutralem Sauerstoff $(O \pm)$ $(\mp O)$ oder $(O \frac{+}{-})$ $(\frac{-}{+} O)$

kein Arbeitsaufwand erforderlich, da im Sauerstoffmolekül, wie in den beiden Atomen ($+O-$), aus denen es entsteht, eine gleiche Anzahl von Valenzen positiv geladen ist. Dagegen wird das Entweichen von Sauerstoff aus den Ozoniden immer mit Zufuhr von Energie verbunden sein müssen. Diesen Verhältnissen entspricht wieder das thermochemische Verhalten. Die Prozesse: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$, $H_2O_2 + BaO_2 = H_2O + BaO + O_2$ sind exothermisch; die Prozesse: $2PbO_2 = 2PbO + O_2$ und $2MnO_2 = 2MnO + O_2$ sind endothermisch. Ferner ist zu ersehen, daß Wasser, soweit die Energieverhältnisse allein maßgebend sind, in allen Fällen, wo ($+O-$)-Atome auftreten, ohne Zufuhr äußerer Arbeit zu Wasserstoffhyperoxyd oxydirt werden kann, noch mehr durch ($+O+$)-Atome, welche dabei durch Umtausch einer positiven Ladung gegen eine negative noch Arbeit abgeben können. Dadurch erscheint die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf molekularen Sauerstoff leicht verständlich. Durch ein ($+H$)-Atom wird zunächst eine Bindung in den neutralen Sauerstoffmolekülen (O_2) ($=O$) gelöst und eine ungesättigte Verbindung ($H+$) ($-O-$) ($+O+$) gebildet. Diese ist es, welche die von Hoppe-Seyler¹⁾ nachgewiesenen starken Oxydationen hervorbringt.

Metalloide.

St. Cooke²⁾ hat Untersuchungen über die *reducirende Wirkung des Wasserstoffs* bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin, das auf einem Platinblech elektrolytisch niedergeschlagen war, angestellt. *Concentrirte Salpetersäure* wird auf diese Weise rasch reducirt, auf verdünnte wirkt das Gas langsamer ein, doch kann durch Erwärmen die Wirkung beschleunigt werden. Concentrirte Salpetersäure giebt fast nur salpetrige Säure, verdünnte auch Ammoniak und zwar um so mehr, je verdünnter dieselbe ist.

¹⁾ JB. f. 1879, 189. — ²⁾ Chem. News 58, 103.

Nitrate werden gleichfalls durch den auf dem Platin occludirten Wasserstoff rasch reducirt, während der freie Wasserstoff nicht einwirkt. Ebenso werden die *freien Halogene*, die *unterchlorige Säure*, *Kaliumchlorat* durch den occludirten Wasserstoff rasch reducirt. Concentrirte *Schwefelsäure* wird durch gewöhnlichen Wasserstoff nicht verändert, bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin findet eine stetige, wenn auch langsame Contraction statt und die Säure nimmt einen starken Geruch nach *Schwefeldioxyd* an. *Kaliumpermanganat*, *Kaliumdichromat*, *Ferrisalze*, *Mercurisulphat*, *Ferricyankalium* werden gleichfalls durch den Wasserstoff bei Gegenwart von Platin rasch reducirt. Von besonderem Interesse ist noch die Wirkung des occludirten Wasserstoffs auf *Stickoxyd*. Bei wenig Wasserstoff geht die Reduction nur bis zu freiem *Stickstoff* und *Stickoxydul*; bei mehr Wasserstoff bildet sich *Hydroxylamin* und *Ammoniak*. Auch *Kohlenoxyd* wirkt bei Gegenwart von Platin reducirend auf *Stickoxyd* unter Bildung von *Stickoxydul* oder *Stickstoff*, je nach der Menge des *Kohlenoxyds*; ferner wirkt *Ammoniak* bei Gegenwart von Platin reducirend auf *Stickoxyd*. Desgleichen wird *Stickoxydul* durch Wasserstoff, *Ammoniak* oder *Kohlenoxyd* bei Gegenwart von Platin reducirt.

Lord Rayleigh¹⁾ hat die relativen Dichten des *Wasserstoffs* und *Sauerstoffs* auf möglichst genaue Weise bestimmt, und für Wasserstoff = 1, die Dichte des Sauerstoffs = 15,912 ermittelt.

Nach Jos. Hoffer²⁾ wird reines *Sauerstoffgas* für gasanalytische Zwecke in bequemer Weise durch Elektrolyse einer mit Schwefelsäure versetzten, concentrirten Lösung von Kupfersulfat gewonnen.

H. N. Warren³⁾ hat folgenden Versuch ausgeführt, welcher zu beweisen scheint, daß die katalytische Wirkung, welche die *Entwicklung des Sauerstoffs* aus dem chlorsauren Kali begünstigt, wenn man demselben Braunstein hinzufügt, in der vorübergehenden Bildung kleiner Mengen von Manganat beruht. Bringt man die

¹⁾ Chem. News 57, 79; Lond. R. Soc. Proc. 43, 356; Monit. scientif. 2 513. — ²⁾ Ber. 1888, Ref. 695. Mittheil. aus dem chem. Inst. der ungar. Universität Budapest. — ³⁾ Chem. News 58, 247.

Mischung von *Chlorat* und *Braunstein* in eine schmiedeiserne Röhre, welche mit einem Hahn verschlossen werden kann, und erhitzt dieselbe so rasch als möglich bis nahe zur Rothgluth, so enthält das beim Oeffnen des Hahnes mit Heftigkeit entweichende Sauerstoffgas eine reichliche Menge Chlor beigemischt, und in dem Rückstande in der Röhre lassen sich deutliche Spuren von freiem Alkali nachweisen.

V. H. Veley¹⁾ bemerkt dazu, daß an und für sich indifferente Substanzen die Entwicklung von Gasen aus Flüssigkeiten oder geschmolzenen Massen begünstigen. Für die Bildung eines Manganats liege kein experimenteller Beweis vor. Viel wahrscheinlicher wäre es, daß das *Manganhyperoxyd* etwas Sauerstoff abgäbe, um ihn aus dem *chlorsauren Kalium* wieder aufzunehmen, und daß durch diese abwechselnde Aufnahme und Abgabe des *Sauerstoffs* die Wirkung des Braunsteins sich erkläre.

Auch Hodgkinson und F. K. Lowndes²⁾ theilten einige Beobachtungen mit, welche die Wirkung des *Manganhyperoxyds* bei der *Sauerstoffdarstellung aus chlorsaurem Kali* betreffen. Trägt man, anstatt das Gemisch vorsichtig zu erhitzen, in das geschmolzene Kaliumchlorat eine kleine Quantität von Braunstein ein, so findet eine plötzliche Gasentwicklung statt, die Partikelchen des Braunsteins erglühn anscheinend in Berührung mit dem Chlorat. Der Sauerstoff enthält um so mehr Chlor, je feiner und reiner das angewandte Manganhyperoxyd ist. Zugleich verbindet sich dasselbe mit dem Kali auf irgend eine Weise, denn die geschmolzene Masse nimmt eine stark blafsrothe Farbe an, und giebt mit Wasser eine ebenso gefärbte Lösung, welche Mangan enthält. Mit anderen *Oxyden* werden verschiedene Resultate erhalten. Die Oxyde des Zinks, Magnesiums, Wismuths, Antimons, Kupfers und Zinns gaben eine geringe oder gar keine Beschleunigung der Gasentwicklung oder Entwicklung von Chlor zu erkennen, wenn man sie in die geschmolzene Masse eintrug. Mit Kobalt-, Blei-, Eisenoxyd, sowie mit rothem Quecksilberoxyd fand eine Zunahme der Sauerstoffentwicklung mit Auftreten von

¹⁾ Chem. News 58, 260. — ²⁾ Dasselbst, S. 309.

Chlor statt. Mit gelbem Uranoxyd, mit Wolframsäureanhydrid, Molybdänoxyd, Molybdänsäure und Vanadinsäure wird sofort mehr Sauerstoff mit sehr viel Chlor entwickelt, so daß die Farbe des entwickelten Gases ganz gelb ist. Im Allgemeinen scheint die Wirkung am energischsten zu sein mit den Oxyden von solchen Elementen, welche fähig sind, höhere Oxyde oder Säureanhydride zu bilden. Auch manche Ammoniumsalze geben Veranlassung zur Entwicklung von Chlor, wenn sie in das geschmolzene Chlorat eingetragen werden, doch scheint diese Wirkung mehr von der Säure abzuhängen. Substanzen, wie Platinschwarz oder platinirter Asbest, verursachen beim Eintragen in das geschmolzene Chlorat eine Gasentwicklung, ohne daß eine chemische Einwirkung von denselben ausgeübt wird, aber diese Wirkung ist nur schwach und hört nach kurzer Zeit auf.

H. Brereton Baker und H. R. Dixon ¹⁾ haben noch weitere Beobachtungen ²⁾ über die *Verbrennung im trockenen Sauerstoff* angestellt. Es wurde zunächst constatirt, daß *amorpher Phosphor* und *Bor*, ähnlich dem Kohlenstoff, mit großer Begierde Wasserstoff occludirt enthalten. Um diesen zu entfernen, wurden dieselben entweder in reinem Chlor erhitzt oder mit den Chloriden der entsprechenden Elemente in zugeschmolzenen Röhren behandelt. Es wurde derart gefunden, daß die Elemente *Kohlenstoff*, *Schwefel*, *Bor* und *Phosphor* in seinen beiden Modificationen bei ihrer Verbrennung durch die Trockenheit des Sauerstoffs beeinflusst werden. In keinem Fall that sich die Einwirkung durch eine Feuererscheinung kund. Gewöhnlicher Phosphor wurde so rein erhalten, daß ein durch Phosphorpentoxyd getrockneter Sauerstoff damit nicht leuchtete, gleichgültig, ob der Druck gesteigert oder vermindert wurde. Die Verbrennung der Elemente *Selen*, *Tellur*, *Arsen* und *Antimon* wurde jedoch durch die Trockenheit des Sauerstoffs in keiner Weise beeinflusst. Im Laufe dieser Untersuchungen wurde ferner festgestellt, daß die Verbrennung von *amorphem Phosphor* nicht erst stattfindet, wenn derselbe wieder in gewöhnlichen Phosphor umgewandelt ist. Derselbe

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 45, 1. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1885, 61 f.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1886.

läßt sich im Stickstoff ohne Veränderung bis auf 300° erhitzen im feuchten Sauerstoff findet jedoch schon bei 260° Verbrennung statt. Sie haben ferner nachgewiesen, daß, wenn *Kohle* im reinen trockenen Sauerstoff erhitzt wird, eine langsame Verbrennung stattfindet, und daß hierbei, auch wenn Sauerstoff im Ueberschusse vorhanden, *Kohlenoxyd* und *Kohlensäure* gebildet wird, sowie daß dies bei Temperaturen geschieht, bei welchen eine Reduction der letzteren durch Kohle nicht angenommen werden kann. Sie schliessen daraus, daß bei der Verbrennung der Kohle sich zuerst *Kohlenoxyd* bildet, und daß dieses unter günstigen Umständen weiter zu Kohlendioxyd verbrannt wird.

T. E. Thorpe¹⁾ hat eine Abhandlung von allgemeinerem Inhalt über die *Zusammensetzung des Wassers* veröffentlicht, worauf hier hingewiesen werden soll.

Mann²⁾ versetzt zur Darstellung von chemisch reinem *Wasserstoffhyperoxyd* die käufliche Handelswaare mit $\frac{1}{4}$ Proc. reiner concentrirter Phosphorsäure, um alle Metalle, sowie Thonerde und Magnesia, in Phosphate überzuführen, und darauf allmählich mit reinem Barytwasser bis genau zur Neutralisation. Der sich abscheidende, wolkige Niederschlag, der fast alle Verunreinigungen enthält, wird dekantirt und klar filtrirt. Aus dem Filtrat wird durch Barytwasser das Wasserstoffhyperoxyd als Baryumhyperoxyd abgeschieden, dasselbe abgesaugt, ausgewaschen und noch feucht in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Für die Darstellung versetzt man eine 10- bis 12 procentige Schwefelsäure mit dem mit Wasser zu einem dünnen Brei angeriebenen Baryumhyperoxyd, bis nur noch eine geringe Menge freier Schwefelsäure vorhanden ist, und fällt diese letzte Spur mit Barytwasser. Man läßt 24 Stunden absitzen und hebt die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab. Das erhaltene Wasserstoffhyperoxyd ist etwa dreiprocentig.

W. Stortenbeker³⁾ hat eine ausführliche Untersuchung über die Verbindungen des *Chlors mit Jod* angestellt. Aufser

¹⁾ Monit. scientif. [4] 2, 809. — ²⁾ Chem. Centr. 1888, 1078. Ausz. aus Chemik. Zeit. 12, 857. — ³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 152 bis 205.

den zwei schon bekannten festen Verbindungen JCl und JCl_2 , hat Er noch eine zweite labilere (β -) Modification des *Monochlorids* aufgefunden. JCl_α erhält man immer durch eine plötzliche Abkühlung des flüssigen Destillates. Es bildet lange, rubinrothe Nadeln, welche bei $27,2^\circ$ schmelzen. JCl_β erhält man, wenn die Bildung der Krystalle zwischen $+5$ und -10° erfolgt. Es sind braunrothe Lamellen, welche schon bei $13,9^\circ$ schmelzen. Man erhält es am besten, indem man die frisch destillirte Verbindung unter schwachem Bewegen in einer Kältemischung abkühlt. Gewöhnlich erniedrigt sich dabei die Temperatur bis -5° , um plötzlich auf 13 bis 14° zu steigen, wenn die Masse erstarrt. Letzteres ist ein sicheres Zeichen, daß die β -Modification entstanden ist, denn bei der α -Modification sinkt das Thermometer im Allgemeinen nur auf 10 bis 15° und steigt alsdann rasch auf 27° . Die β -Modification findet sich in einem labilen Gleichgewichtszustande und hält sich nur einige Tage; niedere wie hohe Temperaturen sind seiner Existenz hinderlich, am günstigsten wirkt eine Temperatur zwischen -10° und 0° . Das *Jodtrichlorid* erhält man beim Behandeln des Monochlorids mit einem Ueberschuß von Chlor in gelben Blättchen, sehr geneigt zur Sublimation. Bei gewöhnlichem Druck schmilzt es beim Erhitzen nicht, sondern färbt sich nur braun, im verschlossenen Gefäß liegt sein Schmelzpunkt bei 101° , die Spannung von einer Atmosphäre erreicht es bei 64° . Das nach dem Schmelzen erstarrte Trichlorid bildet rothbraune Krystalle, während in dem oberen Theil der Röhre sich ein Sublimat in feinen, gelben Nadeln findet. Diese Nadeln vergrößern sich in Folge einer langsamen Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur, so daß sich die Frage aufdrängt, ob nicht auch das Jodtrichlorid in zwei Modificationen existirt. Bezüglich der flüssigen Verbindungen, welche zwischen Jod und Chlor vorkommen, hat Seine Untersuchung ergeben, daß innerhalb der beiden Grenzen flüssiges Chlor und geschmolzenes Jod jedes Verhältniß möglich ist. Für jede flüssige Verbindung giebt es eine Temperatur, unterhalb welcher sie nicht mehr bestehen kann, sondern unter Abscheidung von Jodkrystallen, oder den Verbindungen JCl_α , JCl_β und JCl_3 .

ihre Zusammensetzung ändert. Verbindungen von der Zusammensetzung JCl_x , wo $x < 0.66$, scheiden Jod ab; solche, bei denen $x < 1$ und > 0.66 , setzen das Monochlorid, und solche, bei welchen $x > 1$, ein Gemenge des Monochlorids und Trichlorids, schliesslich das letztere rein ab; dasselbe löst sich noch im Chlor mit orangegelber Farbe, doch ist es wenig wahrscheinlich, daß noch eine höhere Chlorverbindung, etwa JCl_3 , existirt. Was endlich die Zusammensetzung der Dämpfe, welche im Gleichgewicht mit festem JCl oder JCl_3 , oder mit den verschiedenen flüssigen Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen existiren können, und die weitere Frage, ob man überhaupt die Existenz von Molekülen JCl und JCl_3 in diesen Dämpfen annehmen kann, anlangt, so haben Seine Beobachtungen ergeben, daß die Dämpfe von Verbindungen, in welchen $x < 1$, eine Mischung von Molekülen JCl und J_2 enthalten, und daß die Dämpfe von Verbindungen $x > 1$ aus einer Mischung von JCl und Cl_2 bestehen. Auf die Beschreibung der zu diesen Versuchen dienenden Apparate, auf die zahlreichen Tabellen und Tensionsbestimmungen muß hier verwiesen werden.

G. H. Bailey und G. J. Fowler¹⁾ haben die Beobachtung gemacht, daß beim Trocknen der Gase durch Phosphorpentoxyd eine erhebliche Menge davon durch letzteres zurückgehalten wird. Sie haben dadurch Veranlassung genommen, das Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren zu Phosphorpentoxyd und Quecksilber näher zu studiren und gefunden, daß 1 g Phosphorpentoxyd 227 cem Chlorwasserstoff zu absorbiren vermag. Es rührt dieses davon her, daß, wie Sie constatirten, eine Umsetzung zwischen Chlorwasserstoff und Phosphorpentoxyd im Sinne der Gleichung $2 \text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{HCl} = \text{POCl}_3 + 3 \text{PO}_3\text{H}$ stattfindet. Von den anderen Halogenwasserstoffsäuren wirkt Bromwasserstoff in ähnlicher Weise ein; beim Jodwasserstoff konnte dagegen eine Absorption und Einwirkung nicht nachgewiesen werden. Bekanntlich wirkt Chlorwasserstoff nicht auf Quecksilber ein; wenn es dagegen mit überschüssigem Sauerstoff vermischt wird, so wird das Queck-

¹⁾ Chem. Soc. J. 53, 755.

silber angegriffen und bekleidet sich mit einem weissen Salz, einem Oxychlorid von der Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{OCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese Einwirkung findet sowohl im Licht wie im Dunkeln statt, im Gegentheil scheint ein kräftiges Sonnenlicht sie ungünstig zu beeinflussen. Mit *Bromwasserstoff* findet die analoge Einwirkung noch rascher statt, zugleich läßt sich eine reichliche Menge von freiem Wasserstoff nachweisen, während beim Chlorwasserstoff nur Wasser gebildet wird. *Jodwasserstoff* wirkt direct auf Quecksilber ein, es entsteht Quecksilberjodür oder -jodid, je nachdem das Quecksilber oder der Jodwasserstoff im Ueberschuss vorhanden ist.

A. Etard ¹⁾ hat zur *Darstellung der Jodwasserstoffsäure* einen Apparat construirt, welcher eine ununterbrochene Entwicklung dieses Gases gestattet. Derselbe besteht aus einem Ballon von etwa 2 bis 3 Litern Inhalt, welcher neben der Entwicklungsröhre mit einer stumpfwinkelig gebogenen weiten Röhre versehen ist; an derselben wird mittelst eines Kautschukpfropfens ein kleiner, etwa 1 kg Jod fassender Kolben befestigt, dessen langer Hals gleichfalls stumpfwinkelig gebogen ist, und durch eine Drehung um die Axe wird dieser Kolben in eine Stellung gebracht, daß das Jod in den Entwicklungskolben hineinfallen kann. Wenn das Gas Jodphosphonium enthält, so kann man es derart davon befreien, daß man es über eine Mischung von Asbest oder Bimsstein mit Jod streichen läßt. Derselbe Apparat läßt sich auch für die Darstellung des Jodwasserstoffs nach der Methode von Lothar Meyer ²⁾ verwenden. Man bringt in diesem Falle das Jod in den Entwicklungsballon, den Phosphor in den drehbaren Kolben.

Ch. M. van Deventer und H. L. van't Hoff ³⁾ haben zu den bisherigen Gründen, welche für die Bildung eines *Kaliumhypoiodits* beim Auflösen von Jod in Kalilauge sprechen ⁴⁾, noch einen weiteren angegeben. Wenn man der beim Lösen von Jod in Kalilauge entstehenden Flüssigkeit Alkohol zusetzt, so findet

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 742. — ²⁾ JB. f. 1887, 390. — ³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 35; Chem. Centr. 1888, 362, Ausz. aus Mondblatt für naturwetensch. 14, 98. — ⁴⁾ Vgl. Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. 1 (2. Abth.), 289.

reichliche Jodoformbildung statt. Wenn man aber die Lösung zunächst erwärmt und dann abkühlen läßt, so ist erstlich die braune Farbe verschwunden und zweitens liefert die Lösung mit Alkohol kein Jodoform. Die einzige Verschiedenheit, die zwischen der kalt gebliebenen und der erwärmten und wieder abgekühlten Lösung vorhanden ist, kann nur die sein, daß erstere Jodkalium und Kalihypoiodit, die letztere Jodkalium und Kaliumjodat enthält. Eine zweite Thatsache, welche den schnellen Uebergang von Hypoiodit in Jodat beweist, besteht darin, daß, wenn man zuerst Alkohol und Kalihydrat zusammenbringt und dann Jod in Lösung zusetzt, der Niederschlag von Jodoform viel größer ist, als wenn man anfangs Jod in Kalihydrat löst und dann den Alkohol zusetzt. Im letzteren Falle hat das Kaliumhypoiodit Zeit, um in Jodat überzugehen, ehe es auf den Alkohol wirken kann, im ersteren Falle kann das entstehende Hypoiodit unmittelbar auf diesen wirken.

H. Moissan ¹⁾ hat über Darstellung und Eigenschaften von sauren Kaliumfluoriden Angaben gemacht. Ausser zu der schon bekannten Verbindung $KF.HF$ kann die Fluorwasserstoffsäure auch noch in anderen Verhältnissen mit den Alkalifluoriden in Verbindung treten. Bringt man in wasserfreie Flusssäure das gut getrocknete und gepulverte Kaliumwasserstofffluorid, $KF.HF$, so verschwindet dasselbe rasch und die Flüssigkeit erwärmt sich. Unter Umschütteln lassen sich derart leicht 5 bis 6 g des Fluorhydrats in 10 g der Flusssäure auflösen, und wenn man jetzt die Mischung auf -23° abkühlt, so krystallisirt ein Theil. Die weissen Krystalle werden rasch von der Säure getrennt und zwischen trockenem Filterpapier abgepresst. Sie entsprechen der Formel $KF.3HF$. Man kann diese Verbindung auch erhalten, indem man in einem der obigen Formel entsprechenden Verhältniß die beiden Componenten unter Vermeidung höherer Temperatur in einem Platintiegel zusammenbringt, und im Oelbade auf 85° erhitzt. Es entwickeln sich dabei keine Dämpfe von Fluorwasserstoff und man erhält eine völlig farblose Flüssigkeit, die bei 68° zu krystallisiren beginnt und sich beim Abkühlen in

¹⁾ Compt. rend. 100, 547.

eine sehr harte Krystallmasse verwandelt. Die Krystalle ziehen mit grofser Begierde Feuchtigkeit an und entwickeln beständig Nebel von Fluorwasserstoff. In Wasser lösen sie sich rasch unter starker Abkühlung und Zersetzung in Fluorid neben Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in Fluorkalium und Fluorwasserstoff. Bei 100° wirkt das Salz noch nicht auf krystallisirte Kieselsäure. Wird eine derartige Mischung jedoch stärker erhitzt, so findet unter Erglügen eine heftige Entwicklung von Fluorsilicium statt. Durch Schwefelsäure wird es sofort und heftig zersetzt. Eine sehr energische Reaction findet auch statt, wenn man die Krystalle in eine concentrirte Lösung von Ammoniak oder Kalihydrat fallen läfst. Auf dieselbe Weise läfst sich auch die Verbindung $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$, die bei 105° flüssig wird, und beim Erkalten zu einer Masse von ähnlichen Eigenschaften sich verwandelt, erhalten.

H. Rebs¹⁾ hat aus den verschiedenen Natrium- bzw. Kaliumpolysulfiden durch Einwirkung von starker Salzsäure Wasserstoffpersulfid dargestellt, und nachgewiesen, dafs dasselbe stets die constante Zusammensetzung H_2S_2 besafs²⁾, gleichgültig, ob das Di-, Tri-, Tetra- oder Pentasulfid des Natriums oder Kaliums angewandt wurde. Auch aus den verschiedenen in wässriger Lösung darstellbaren Baryumpolysulfiden wird ein und dasselbe Wasserstoffpersulfid gebildet. Das so erhaltene Wasserstoffpersulfid stellt ein hellgelbes, durchsichtiges, leicht flüssiges Oel von eigenthümlichem Geruche dar mit dem spec. Gewicht 1,71 bei 15°. Im trockenen Zustande aufbewahrt, zersetzt es sich nur langsam, mit Wasser dagegen rasch unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel.

J. A. Bachmann³⁾ hat die Schnelligkeit der Oxydation der freien schwefligen Säure und ihrer Alkalisalze bestimmt; Er gelangt zu dem Resultat, dafs nur ein geringer Unterschied bezüglich der Geschwindigkeit der Oxydation bei den Sulfiten des Natriums, Kaliums und Ammoniums vorhanden ist, dafs bei der freien schwefligen Säure und den sauren Sulfiten die Oxydation

¹⁾ Ann. Chem. 246, 356. — ²⁾ Vgl. Sabatier, JB. f. 1885, 387. —

³⁾ Ann. Chem. J. 10, 40.

viel langsamer als sonst erfolgt, daß jedoch bei der Lösung der schwefligen Säure sich viel von derselben verflüchtigt, so daß es sich empfiehlt, wenn irgend möglich, die sauren Sulfite an Stelle eines neutralen schwefligsauren Salzes oder der freien schwefligen Säure zu verwenden.

A. Röhrig¹⁾ hat einige ältere Angaben über schweflige Säure Salze einer Revision unterzogen. Die Angaben von Muspratt²⁾, Rammelsberg³⁾ und Marignac⁴⁾ über das neutrale und saure Kaliumsulfite, sowie über das pyroschweflige saure Kali wurden von ihm bestätigt. Bezüglich des Wassergehalts des neutralen Natriumsulfits findet er, daß auch bei verschiedenen Temperaturen nur das von Rammelsberg³⁾ erhaltene Salz mit 7 Mol. Wasser existirt; das von Muspratt²⁾ beschriebene Salz mit 10 Mol. Wasser konnte er nicht erhalten. Lithiumsulfite. Leitet man schweflige Säure in Wasser, in dem Lithiumcarbonat suspendirt ist, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, so erhält man eine gelbgrüne, concentrirte Lösung, aus welcher Alkohol das Lithiumsulfite als weißes, mehliges Pulver niederschlägt, während beim Concentriren auf dem Wasserbade dasselbe in wasserhellen, glänzenden Nadeln ausfällt. Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus stark saurer Lösung fällt Alkohol ein um 1 Mol. Wasser reicheres Salz als mehlige hygroskopische Masse, Aether dasselbe in feinen glänzenden Nadeln. Ein saures Lithiumsulfite darzustellen, gelang nicht. Das neutrale Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol zum Theil, in Aether sehr wenig löslich; an der Luft oxydirt es sich, beim Schmelzen verwandelt es sich in ein Gemenge von Sulfat und Sulfid. Zur Darstellung von Ammoniumsulfite empfiehlt er das Einleiten von schwefliger Säure in die stark abgekühlte concentrirte Ammoniakflüssigkeit, worauf sich beim Stehen große, wasserhelle, prismatische Krystalle ausscheiden. Thalliumsulfite bildet sich beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Thalliumoxydullösung. Die schwach saure Lösung setzt beim Concentriren über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade grauweiße Schüpp-

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 217. — ²⁾ Ann. Chem. 50, 259. — ³⁾ Ann. phys. [1] 67, 245. — ⁴⁾ JB. f. 1857, 117.

eines Sulfit ab, das sich langsam oxydirt und sich wenig alter, wässriger, schweflicher Säure löst. Aus stark saurer Lösung fällt Alkohol das *neutrale Sulfit*, PbSO_3 , in feinen, glänzenden Blättchen, die luftbeständig sind. Von den *Sulfiten der Alkalien* hat Er besonders das des *Calciums* daraufhin untersucht, ob es ein saures Salz bildet. Leitet man schweflige Säure Aetzkalk, so erfolgt erst bei 400° eine Absorption, indem *saures Salz* von der Zusammensetzung $6 \text{CaO} \cdot 5 \text{SO}_2$ ¹⁾ entsteht.

Bei 500° wird noch mehr schweflige Säure aufgenommen, das Product zerfällt aber in Sulfat und Schwefelmetall. Ein *saures Salz* entsteht erst dann, wenn der Aetzkalk wenigstens freies Wasser besitzt. Wird in Wasser suspendirtes Calciumcarbonat mit Schwefligsäuregas behandelt, bis alle Kohlenausgetrieben ist, so bildet sich ein feiner, körniger Niederschlag $\text{CaSO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, der in Wasser ganz unlöslich ist, bei 80° bei hohem Wassergehalte, bei 100° alles Wasser verliert und überbleibt ein Gemisch von Schwefelcalcium und Calciumsulfat zerfällt nach Förster ²⁾ phosphorescirt. Das von Rammelsberg (l. c.) durch Verdunsten aus saurer Lösung erhaltene Salz, $\text{PbSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entspricht dem auf dem Wasserbade getrockneten. *Saures Calciumsulfit* existirt im festen Zustande nicht; ob es auch vorkommt, läßt sich nicht nachweisen. Das *Baryum- und Strontiumsalz* ³⁾ sind analog dem des Calciums in ihren Eigenschaften und Wirkungen. Das durch schwefligsaures Alkali erzeugte, feinkörnige Sulfit löst sich reichlich in wässriger, schweflicher Säure; aus dieser Lösung krystallisirt das *neutrale Strontiumsulfit* in sechsseitigen Prismen, das *neutrale Strontiumsulfit*, PbSO_3 , entsteht beim Einleiten von schweflicher Säure in wasser suspendirtes Bleicarbonat, oder durch Fällen einer wässrigen Lösung mit schwefligsaurem Alkali. Es ist ein körniges Salz, welches in Wasser, wenig löslich in wässriger, schweflicher Säure, beim Erhitzen nach der Gleichung $5 \text{PbSO}_3 = \text{SO}_2 + 3 \text{PbSO}_4$

1) gl. F. Schott, JB. f. 1871, 1042. — 2) JB. f. 1868, 107. — 3) Vgl. auch u. Wittich, JB. f. 1880, 257.

+ PbS + PbO zerfällt. Ein saures Salz existirt nicht. *Ad Magnesium*, Zink und *Cadmium* bilden nur neutrale Sulfite. Das *Magnesiumsulfid*, $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entspricht der von Rammelsberg gefundenen Zusammensetzung; beim Verdunsten bei höherer Temperatur entsteht auch das von Muspratt beschriebene Salz mit 3 Mol. Wasser. Von dem *Zinksulfid* konnte nur ein Salz mit der von Rammelsberg angegebenen Zusammensetzung $2\text{MgSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nicht aber das von Muspratt beschriebene $\text{MgSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhalten werden. Das *Cadmiumsulfid*, CdSO_3 , erhielt Er sowohl wasserfrei (Rammelsberg), als auch beim Füllen der Lösung mit absolutem Alkohol in Form silberglänzender Kryställchen mit 2 Mol. H_2O (Muspratt). Von *Aluminiumsulfiden* konnte Er beim Behandeln von Thonerdehydrat mit schwefliger Säure nur das schon von Gougginsberg ¹⁾ beschriebene *basische Sulfid*, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, von den Verbindungen des Urans mit schwefliger Säure desgleichen die früher von Rammelsberg dargestellten Salze, *Uranosulfid*, $\text{Ur}(\text{OH})_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und *Uranylsulfid*, $\text{UrO}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, erhalten. Ein saures Salz des Urans existirt nicht. Ein *basisches Wismuthsulfid*, $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, erhielt Er beim längeren Stehen von Wismuthoxyd in concentrirter, wässriger schwefliger Säure. Man filtrirt ab und wäscht das entstandene Salz mit Alkohol und Aether. Das trockene Salz ist luftbeständig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und giebt beim Erhitzen schweflige Säure ab. Das *basische Chromisulfid*, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ²⁾, erhält man beim Auflösen von Chromoxydhydrat in wässriger, schwefliger Säure und Erwärmen der Lösung mit Alkohol als weißlichgrünes Pulver von unangenehmem Schwefelgeschmack. Das *Mangansulfid*, $2\text{MnSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ist dem Zinksalz analog. Das *Nickelsalz*, NiSO_3 , erhielt Er beim Verdunsten über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade als apfelgrünes Pulver mit 6 Mol. H_2O , beim Verdunsten auf dem Oelbade mit 4 Mol. H_2O . Auch vom *Kobaltsulfid* existiren zwei Salze mit verschiedenem Wassergehalt, ein rothbraunes, schon

¹⁾ Ann. Chem. 45, 132. — ²⁾ Vgl. Danson, JB. f. 1849, 248.

von Muspratt beschriebenes, $\text{CoSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, und das pfirsichfarbene von Rammelsberg, $\text{CoSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — *Schweflige Zinnoxidul*. Versetzt man eine Zinnchlorürlösung mit einem Alkalisulfit, so färbt sich die Lösung bald goldgelb, wird trübe und setzt Flocken von Zinnsulfid ab; verfährt man umgekehrt, und fügt zu einer Lösung von Alkalisulfit unzureichende Mengen von Zinnchlorür, so entsteht ein grauweißer Niederschlag eines basischen Sulfits; bei einem Ueberschuß von Zinnchlorür löst sich der Niederschlag wieder, die Flüssigkeit riecht stark nach schwefliger Säure und setzt gelbes Schwefelzinn ab, dem vielleicht etwas Zinnoxid beigemischt ist. Wird frisch gefälltes, mit ausgewaschenes Zinnoxidulhydrat mit schwefliger Säure behandelt, so setzt sich ein urangelbes Pulver, $5\text{SnO} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, ab, das sich theilweise in schwefliger Säure löst. Diese saure Lösung läßt bei geringem Erwärmen ein noch basischeres, grauisches Pulver, $11\text{SnO} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, ausfallen. Er hat sich ferner gefragt, da die schweflige Säure HSO_3H eine unsymmetrische Constitution besitzt, ob sich keine isomeren Doppelsalze darstellen lassen, ist jedoch vorläufig zu keinem bestimmten Resultate gelangt. Die aus einer concentrirten Lösung durch Alkohol, besser Aether, in feinen, glänzenden Nadelchen, gefällten *Kaliumatriumsulfite*, KSO_3Na und NaSO_3K , zeigen in der Löslichkeit und sonstigem Verhalten keine Unterschiede. *Kalium-Lithiumsulfid*, $2\text{KLiSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bildet einen Syrup, der erst in einer Kältemischung krystallisirt und glänzende, leicht lösliche Krystalle abheidet. *Natrium-Lithiumsulfid*, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{Li}_2\text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, bildet eine wasserhelle Krystalle, unter dem Mikroskop als Prismen mit monoklinem Habitus erscheinend.

H. Hager¹⁾ widerräth, zur Entfernung des *Arsens* aus der *Schwefelsäure*, dieselbe mit Chloroform zu destilliren. Es können zwar bei vorsichtiger und mäßiger Erhitzung die aus dem Chloroform resultirenden Zersetzungsproducte Chlorarsen bilden, welches sich verflüchtigt, aber es ist auch bei etwaiger starker Erhitzung eine Explosion nicht ausgeschlossen. Bei Gegenwart von Salpeter-

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 1198, Ausz. aus Pharm. Zeitg. 33, 473.

säure und verwandten Stickstoffsäuren ist ferner die Bildung von Nitroverbindungen zu erwarten, die bei der Destillation gefährlich werden können. Am besten setzt man, um die *Schwefelsäure* zu reinigen, derselben in Wasser zerriebenes Bleichlorid zu, verdünnt sie dann mit $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ ihres Volumens Wasser, läßt das Bleisulfat im Dunkeln in geschlossenen Gefäßen absitzen und fractionirt später.

M. Pattinson Muir und R. H. Adie¹⁾ haben das Verhalten *verschieden concentrirter Schwefelsäuren gegen Zink*²⁾ von verschiedener Reinheit untersucht, und die entstehenden Gase und Rückstände genauer bestimmt. Je reiner das Zink ist, um so geringer sind die sich entwickelnden Mengen *schwefliger Säure* und *Schwefelwasserstoff*, wenn die verdünnte oder concentrirte Säure bei gewöhnlicher Temperatur (12 bis 18°) einwirkt. Ist die Säure so verdünnt, um der Zusammensetzung $H_2SO_4 \cdot 10$ oder $\cdot 12 H_2O$ zu entsprechen, so ist *Wasserstoff* meist das einzige gasförmige Product, selbst beim Siedepunkt dieser Säure. Wird nahezu reines Zink verwendet, und ist die Temperatur hoch (etwa 160°), so zieht eine Verdünnung der Säure eine Verminderung des Schwefeldioxyds und des Schwefelwasserstoffs nach sich; wird dagegen gewöhnliches, käufliches Zink verwendet, so vermindert sich das Schwefeldioxyd mehr als der Schwefelwasserstoff. Bei Anwendung von käuflichem Zink wird übrigens immer, auch wenn die Säure sehr verdünnt ist, Schwefelwasserstoff beobachtet. Platinirtes Zink verhält sich ähnlich wie die Handelswaare. Es ist bemerkenswerth, daß, wenn käufliches Zink und eine Säure $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ bei 100° auf einander wirken, kaum etwas Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff entwickelt wird, bei 165° jedoch eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff neben wenig schwelliger Säure stattfindet, und daß bei 180° das erstere Gas fast frei von Schwefeldioxyd auftritt. Unter denselben Umständen entwickelt das nahezu reine Zink die beiden Gase in reichlichen Mengen. Das Auftreten von *Schwefel* erfordert noch besondere Berücksichtigung. Schwefel bildet sich weder bei niederen Tem-

¹⁾ Chem. Soc. J. 53, 47 bis 58. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1882, 288.

peraturen, noch mit Säuren, welche weniger concentrirt als $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind. Die Bildung desselben ist stets mit einer Entwickelung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff verbunden. Mit nahezu reinem Zink wird kein Schwefel abgeschieden, mit platinirtem Zink wird er dagegen reichlich gebildet. Die Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure bietet augenscheinlich versickeltere Erscheinungen dar, als die zwischen Schwefelsäure und Kupfer ¹⁾, und es scheint, als ob die eintretenden Aenderungen in der Reaction auf die Bildung verschiedener Molekülverbindungen von Schwefelsäure mit Wasser zurückgeführt werden müssen.

K. Klüfs ²⁾ hat die *unterschwefelsauren Salze* ³⁾ ausführlich untersucht. Die Angabe, daß dieselben sehr beständig seien, gilt nur von den Alkali- und Erdalkalisalzen. Ihre meisten Metallsalze sind nicht so beständig. Bezüglich ihrer Basicität ist von Kolbe ⁴⁾ gefolgert worden, daß dieselbe eine einbasische Säure, und daher ihre Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zu halbiren sei. Auch Frey ⁵⁾ schloß sich auf Grund des von Ostwald ⁶⁾ angegebenen Unterschiedes zwischen ein- und mehrbasischer Säure zunächst dieser Ansicht an, räumte jedoch später ein, nachdem sich ergab, daß auch die Methylendisulfosäure sich der Salzsäure analog verhalte, daß ein endgültiger Beweis für die Monobasicität der Unterschwefelsäure nicht erbracht sei. *Unterschwefelsaures Wismuth*. Das normale Salz konnte bis jetzt nicht erhalten werden. Digerirt man wässerige Unterschwefelsäure längere Zeit mit überschüssigem, frisch gefälltem Wismuthhydroxyd, so scheiden sich aus der filtrirten Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure glänzende, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle eines basischen Salzes, $\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ab. Die Krystalle sind nach Fock ⁷⁾ monosymmetrisch; $a : b : c = 0.543 : 1 : ?$; $\beta = 63^\circ 15'$. Beobachtete Formen 010, 001, 110. Läßt man die Lösung, aus der sich die

¹⁾ Vgl. Sp. U. Pickering, JB. f. 1878, 286. — ²⁾ Ann. Chem. 246, 179 bis 220. — ³⁾ Vgl. Heeren, Ann. Phys. [1] 7, 55; Rammelsberg, daselbst 50 472; Topasoe, JB. f. 1872, 162; Rammelsberg, JB. f. 1866, 159. — ⁴⁾ JB. f. 1879, 203. — ⁵⁾ JB. f. 1885, 396. — ⁶⁾ JB. f. 1881, 11; vgl. auch JB. f. 1885, 274. — ⁷⁾ Die krystallographischen Untersuchungen von A. Fock, über die unterschwefelsauren Salze, finden sich ausführlich Zeitschr. Kryst. II, 340 bis 365.

Krystalle abgeschieden haben, im Vacuum stehen, so zersetzt es sich schliesslich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Giesst man die Lösung des Wismuthhydroxyds in Unterschwefelsäure in viel Wasser von 60°, so scheidet sich ein weißer, pulvriger Niederschlag von $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ab. *Unterschwefelsaures Zinnoxidul*. Bei der Digestion von frisch gefälltem Zinnoxidhydrat mit Unterschwefelsäure entsteht eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit, die SnO und S_2O_5 im Verhältniß des normalen Salzes enthält. Aus derselben scheidet sich an der Luft allmählich ein weißes Pulver eines basischen Salzes ab, das durch Zusatz von Unterschwefelsäure wieder in Lösung geht. Im Vacuum fällt aus dieser Lösung anfangs wieder weißes, basisches Salz, dann eine gelbliche Masse aus. Schliesslich tritt Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure ein. Der Rückstand löst sich schon in der Kälte in wenig Salzsäure auf, die bräunlichgelbe Lösung zersetzt sich jedoch beim Erwärmen unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Zinndisulfid. Giesst man die Lösung des unterschwefelsauren Zinnoxiduls in viel Wasser, so scheidet sich ein basisches Salz, $8\text{SnO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ als weißes, zartes Pulver ab. *Unterschwefelsaures Thorium*. Das normale Salz, $\text{Th}(\text{S}_2\text{O}_5)_2$, erhält man durch Auflösen von Thorerdehydrat in Unterschwefelsäure und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Aus dem dickflüssigen Syrup scheidet sich ein farbloses, krystallinisches Salz von der normalen Zusammensetzung ab, das jedoch äußerst unbeständig ist. *Unterschwefelsaures Chromoxyd*. Das normale Salz $\text{Cr}_2(\text{S}_2\text{O}_5)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ erhält man beim Digeriren der Untersalpetersäure mit frisch gefälltem Chromoxydhydrat, so daß Säure im Ueberschuss bleibt, oder durch Zersetzung von Chromisulfat mit unterschwefelsaurem Baryt. Beim langsamen Verdunsten der blauvioletten Lösung scheidet sich kleine, violette, reguläre Octaëder ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Verwendet man keinen Ueberschuss an Säure, so erhält man eine grüne Lösung, die im Vacuum zu einer glänzenden Masse von körnig krystallinischem Bruch eintrocknet. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether es in zarten, hellgrünen Flocken. Es ist ein basisches Salz, $3\text{Cr}_2(\text{O})$

$\text{O}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. *Unterschwefelsaures Uran*. Ein basisches Salz aus einer Lösung von Urantetrachlorid mit unterschwefeltem Natron als grauer bis graugrüner Niederschlag aus. Eine, nicht über 50° betragende Erwärmung befördert seine Fällung. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge schwankt zwischen $6 \text{UO}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und $7 \text{UO}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Aus sehr verdünnten Lösungen wurde eine heller gefärbte Verbindung, $\text{UO}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$, erhalten. Das normale Salz liefs sich nicht in dieser Form darstellen. *Unterschwefelsaures Uranyl* ist ebenfals nicht beständig und ebenso schlugen Versuche, *unterschwefelsaures Zirkonium* und -*Vanadyl* zu erhalten, fehl. *Unterschwefelsaures Ammonium*. Die Angaben von Heeren (l. c.) stimmen nicht mit seinen Beobachtungen überein. Nach Ihm hat das Salz die Zusammensetzung $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; es zeigt kleine, glänzende, vierseitige Nadeln. Durch Ueberschichten der Lösung mit Alkohol lassen sich gröfsere Krystalle erhalten. Dieselben sind nach Fock monoklinisch; farblose, nach der Symmetrie verlängerte, dünne Plättchen ohne Endflächen. Von Querflächen wurden gemessen (100) \cdot (001). *Unterschwefelsaures Beryllium*. Ein basisches Salz, $\text{Be}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn Unterschwefelsäure mit wässrigem, frisch gefälltem Beryllerdehydrat längere Zeit digerirt wird, als farblose, zähe, gummiartige Masse, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich. *Unterschwefelsaures Eisen*. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, erhielt Er in gut ausgebildeten, symmetrischen Krystallen, die mit den von Topsöe erhaltenen gut übereinstimmen. Er digerirt über Chlorcalcium 3 Mol. Wasser. 1 Thl. löst sich in 10 Thln. Wasser von $18,5^\circ$. *Unterschwefelsaures Eisenoxyd*. Die Digestion der Unterschwefelsäure mit Eisenhydroxyd dargebotene Lösung des normalen Salzes läfst sich im Vacuum zu einem braunrothen Syrup concentriren, der aber bald unter Entgasung von schwefliger Säure sich zersetzt. Auch ein Versuch, ein beständigeres Doppelsalz mit unterschwefelsaurem Ammon zu erhalten, schlug fehl. *Basische Salze*. a) $8 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, entsteht bei der Digestion von Eisenhydroxyd mit der Säure von 15° , als braune, glänzende Masse von muscheligem Bruch. b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{S}_2\text{O}_3$, entsteht bei der Oxydation der Lösung des

Oxydulsalzes mit Wasserstoffhyperoxyd; es läßt sich im Vacuum zu einer braunrothen, öligen Flüssigkeit concentriren, die bei weiteren Stehen schweflige Säure entwickelt, während Eisenvitriol heraus krystallisirt. c) $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Versetzt man die weinrothe Lösung des b)-Salzes mit starkem Alkohol, so scheut sich schwierig zu filtrirende Flocken dieses Salzes ab, die getrocknet und zerrieben ein rothbraunes Pulver bilden. *Unterschwefelsaures Kobaltoxydul*, $\text{CoS}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, erhielt Er wie Topsch in dunkelrothen, asymmetrischen Krystallen; sie sind leicht löslich in Wasser (1 Thl. löst sich in 0,49 Thln. Wasser von 19°), verwittern in trockener Luft, zerfließen in feuchter. Aus alkoholischer Lösung erhält man rosenrothe Prismen mit nur 6 Mol. Wasser. *Unterschwefelsaures Kupfer*, $\text{CuS}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert beim freiwilligen Verdunsten, wie beim Einengen in gelinder Wärme, in schönen, oft sehr großen Krystallen, welche in warmer trockener Luft verwittern, in sehr feuchter zerfließen. 1 Thl. Salz löst sich in 0,64 Thln. von 18,5°. Beim Abdampfen der Lösung bei 35 bis 40°, bis zur Krystallhaut, bilden sich glänzende blaue, gleichfalls asymmetrische Krystalle mit nur 4 Mol. Krystallwasser. *Basische Salze* von verschiedenem Wassergehalt hat Er gleichfalls dargestellt. Ein Salz, $4\text{CuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, erhielt Er als hellgrünes, lockeres Pulver beim Digeriren von frisch gefälltem Kupferhydroxyd mit einer concentrirten Lösung von unterschwefelsaurem Kupfer. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser verwandelt es sich schließlichs vollständig in schwarzes Kupferoxyd. Das Salz $4\text{CuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Vermischen der Lösungen von essigsaurem Kupfer und unterschwefelsaurem Natrium sowie Erwärmen auf 70° als flockiger, blauer Niederschlag. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Lösungen von unterschwefelsaurem Kupfer mit essigsaurem Natrium oder mit essigsaurem Kupfer erhitzt, als hellblaues, lockeres Pulver unlöslich in Wasser. *Unterschwefelsaures Quecksilberoxyd*. Ein basisches Salz, $5\text{HgO} \cdot 2\text{S}_2\text{O}_5$, bildet sich, wie schon Rammelsberg gefunden hat, beim Uebergießen von Quecksilberoxyd mit Unterschwefelsäure. Dasselbe bleibt zum großen Theil als hellgelbes Pulver ungelöst zurück. Aus der Lösung läßt sich durch Alkohol

sch mehr von diesem Salz abscheiden. Beim Erhitzen verändert es sich unter Zischen in schwefelsaures Quecksilberoxyd -oxydul, Quecksilber und schweflige Säure. Durch einen opfen concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure erleidet es ebenfalls heftige Zersetzung. Das *normale Salz*, $\text{HgS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, lang ihm nur einmal darzustellen, als er frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit einem Ueberschufs von Unterschwefelsäure acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur digerirte. Die erhaltene Lösung liefert beim Eindampfen anfangs Quecksilberoxydulsulfat, in große, durchsichtige Krystalle von prismatischem Habitus, welche aus normalem unterschwefelsaurem Quecksilberoxyd entstehen. Von Wasser wurden sie unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt. Die Krystalle waren sehr unbeständig und ließen sich nicht aufbewahren. *Unterschwefelsaures Aluminium* erhielt Er beim Digeriren von Thonerdehydrat mit Unterschwefelsäure als Lösung, die sich nur schwierig krystallisiren läßt. Aus der zum Syrup über Schwefelsäure verdunsteten Flüssigkeit schiefen farblose, dünne, durchsichtige Tafeln an, deren krystallographische Untersuchung nicht möglich war; sie schmelzen gegen 60° unter partieller Zersetzung in ihrem Krystallwasser. Ihre Zusammensetzung ist $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Von 1 Krystallwasser gehen 6 Mol. über Schwefelsäure fort. — Gegen *Cerdioxydhydrat* und *Thalliumoxydhydrat* verhält sich die Unterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur indifferent; kocht man die Lösung, so wirkt die entstehende schweflige Säure ätzend auf die Basen ein. — Derselbe¹⁾ hat ferner eine große Anzahl isomorpher Mischungen oder *Molekülverbindungen* je zwei unterschwefelsauren Salzen dargestellt, welche auf Zusammenkrystallisiren überhaupt ein eigenthümliches Licht werfen. Unter den Hyposulfaten existiren in erster Linie vier morphologische Gruppen:

- I. $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_6$, hexagonal-tetart. K. Rb. (Tl),
- II. $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rhombisch Na. Li. Ag,
- III. $\text{RS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, hexagonal-tetart. Pb. Sr. Ca,
- IV. $\text{RS}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, asymmetrisch Mg. Zn. Cd. Ni. Mn.

¹⁾ Ann. Chem. 246, 284 bis 306.

Bezüglich der ersten Gruppe krystallisirt das *Thalliumsalz* für sich monosymmetrisch. Mit dem *Kaliumsalz* zusammengebracht, bildet es jedoch nach Fock Mischkrystalle der hexagonalen Form. Bezüglich der zweiten Gruppe krystallisirt das *Natriumsalz* mit dem *Lithiumsalz* in den verschiedensten Verhältnissen zusammen. Das von Kraut¹⁾ beschriebene *Doppelsalz* $\text{AgNa}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist wohl besser als isomorphe Mischung aufzufassen. Bei einer Wiederholung des Kraut'schen Versuches erhielt Er prachtvoll ausgebildete Krystalle, in welchen Er einmal das Verhältniß $\text{Ag} : \text{Na} = 9 : 7$ fand. In einem ähnlichen Verhältniß, wie das unterschwefelsaure Thallium zu der ersten Gruppe, scheint das Baryumsalz zu der zweiten zu stehen. Für sich krystallisirt es monosymmetrisch, mit Natriumsalz zusammen, rhombisch. Ein Salz, im Verhältniß $\text{Ba} : \text{Na} = 1 : 2$, welches Kraut¹⁾ und Schiff²⁾ erhalten haben wollten, konnte Rammelsberg³⁾ nicht erhalten. Auch Klüfs hat den Versuch von Kraut wiederholt und zwei Arten von Krystallanschnitten, einen glänzenden und einen trüben, matten, erhalten. Die glänzenden Krystalle sind rhombisch ($\text{Na}_2\text{O} : \text{BaO} = 15 : 1$). Die trüben Krystalle ließen sich auf die monosymmetrische Form zurückführen ($\text{BaO} : \text{Na}_2\text{O} = 25 : 1$). Der dritte Anschufs enthielt Krystalle von der Form des reinen Natriumsalzes ($\text{Ba} : \text{Na} = 3 : 5$). Auch mit dem *Lithium-* und *Silbersalz* krystallisirt das *Baryumsalz* zusammen. Die Krystalle des ersten Anschufes zeigten die monosymmetrische Form des Baryumsalzes ($\text{Ag}_2\text{O} : \text{Ba} = 1 : 2$). Der zweite Anschufs bestand aus kurz prismatischen Krystallen von der rhombischen Form des Silbersalzes ($\text{Ag}_2\text{O} : \text{Ba} = 7 : 6$). Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit keinem Salze der zweiten Gruppe zusammen. Aus einem Gemisch gleicher Moleküle *Thalliumsalz* und *Natriumsalz* setzte sich zuerst eine theils aus schuppigen, theils aus blätterigen Krystallen bestehende Masse ab, welche beide Salze enthielt, worauf sich die großen Krystalle des reinen Natriumsalzes abschieden. Die blätterigen Krystalle waren rhombisch; $a : b : c$

¹⁾ JB. f. 1861, 118. — ²⁾ JB. f. 1868, 85. — ³⁾ Rammelsberg, Krystall-Chemie I, S. 480.

1,4788 : 1 : 0,7931. Formen, (010), (110), (011); $\text{Tl}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ 1 : 4. Die Mischung des *Thallium-* und *Lithiumsalzes* zeigt ersten wie im zweiten Anschufs die monosymmetrische Form reinen Thalliumsalzes, das auch nur Spuren des Lithium-; enthielt. Der dritte Anschufs bestand neben den zer-
 ichen Krystallen des reinen Lithiumsalzes aus besser aus-
 leten Krystallen des monosymmetrischen Systems; $a : b : c$
 3715 : 1 : 0,4288; $\beta = 87^\circ 49'$. Formen, (100), (110), (120),
 ($\bar{1}01$), ($\bar{1}11$), (111), (011). Das Verhältnifs des Thallium-
 zum Lithiumsalz war gleich 3 : 4. Die Mischung des *Thallium-*
 mit dem *Silbersalz* gab im ersten Anschufs Krystalle nur einer
 wahrscheinlich asymmetrische. $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6 : \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_6 = 2 : 1$. Die
 alle des zweiten Anschusses liefsen sich sämtlich auf die
 ische Form des reinen Silbersalzes zurückführen. Eine
 ung des *Baryum-* und *Thalliumsalzes* schiefst in feinen,
 n, seideglänzenden, concentrisch zu Gruppen angeordneten
 allen an. Dieselben entstehen auch, wenn das Baryumsalz in
 m Ueberschufs zugegen ist. Das Verhältnifs zeigt 3 $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$
 S_2O_6 . Ueber die Isomorphie der Glieder der dritten Gruppe
 sich hat bereits Sénarmont¹⁾ Mittheilung gemacht. Mit
 m- und Natriumsalz konnten keine Mischkrystalle erhalten
 n. Ferner hat Fock gezeigt, dafs das *Strontiumsalz* mit
Thalliumsalz zusammen krystallisirt. Das Gleiche ist auch
 em *Blei-* und *Thalliumsalz* der Fall, deren Mischung dünn-
 ende Blättchen, 5 $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{PbS}_2\text{O}_6$, liefert. Bezüglich der
 pe IV haben Seine Versuche ergeben, dafs sie weder mit
 Gliedern der drei vorhergehenden Gruppen, noch mit dem
 msalz, oder dem Thalliumsalz zusammen kystallisirt. Ausser
 schon genannten existiren noch drei Salze, $\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoS}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, welche ebenfalls asymmetrisch
 aber weder unter sich noch mit den asymmetrischen Salzen
 ruppe IV isomorph sind. Dagegen gelang es Ihm, das
 symmetrisch krystallisirende *Ammoniumsalz*, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6]_2$
 , mit den asymmetrischen Hyposulfaten, mit Ausnahme

des Magnesiumsalzes, zusammen in der monosymmetrischen Form zu erhalten. Sie können leicht aus den entsprechenden schwefelsauren Salzen erhalten werden, deren Lösung man mit der berechneten Menge unterschwefelsauren Baryts zersetzt. *Unterschwefelsaures Zink-Ammonium*, monosymmetrisch; $a:b:c = 2,059:1:1,2042$; $\beta = 89^\circ 8'$, Formen, (010), (100), ($\bar{1}01$), (110), ($\bar{1}11$), (101). Farblose, kleine Krystalle, theils dünn tafelförmig, theils nach der Symmetrieaxe verlängert. Zusammensetzung der tafelförmigen Krystalle: $[2\text{ZnS}_2\text{O}_6 \cdot 9(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6]_2 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$, der prismatischen Krystalle: $\text{ZnS}_2\text{O}_6 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Unterschwefelsaures Cadmium-Ammonium*, monosymmetrisch; $a:b:c = 2,1209:1:1,2265$; $\beta = 89^\circ 11'$; Formen, (010), (100), (101), ($\bar{1}01$), (110), (210), (011), (001), ($\bar{1}11$). Farblose, unvollkommen ausgebildete Krystalle, theils tafelförmig nach der Symmetrieebene, theils kurz prismatisch nach der Symmetrieaxe. Zusammensetzung annähernd $[\text{CdS}_2\text{O}_6 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Unterschwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium*. Der erste Anschufs bestand aus Krystallen des reinen Eisensalzes, der zweite und dritte Anschufs enthielt neben diesen Krystallen noch schwach grün gefärbte, grössere Krystalle, theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, theils tafelförmig nach der Symmetrieebene, bisweilen nach der Symmetrieaxe verlängert, monosymmetrisch; $a:b:c = 2,0564:1:1,1907$; $\beta = 89^\circ 9'$; Formen, (010), (100), (101), ($\bar{1}01$), (110), (111), ($\bar{1}11$). Zusammensetzung, $\text{FeS}_2\text{O}_6 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Mischungen im Verhältniss von 1 Eisensalz auf 4 Ammoniumsalz gaben im ersten Anschufs ausschliesslich Krystalle von der Form der obigen Verbindung, welche jedoch die Zusammensetzung $[2\text{Fe}_2\text{S}_7\text{O}_6 \cdot 9(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6]_2 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ besaßen. *Unterschwefelsaures Manganoxydul-Ammonium*. Der erste und zweite Anschufs bestand aus unterschwefelsaurem Ammon., der dritte aus unterschwefelsaurem Mangan, der vierte enthielt daneben noch kleinere, monosymmetrische Krystalle, (010), (100), (110), ($\bar{1}01$), (101), ($\bar{1}11$), (111), isomorph mit dem Zinksalz. Zusammensetzung $[2\text{MnS}_2\text{O}_6 \cdot 9(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6]_2 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$. *Unterschwefelsaures Nickel-Ammonium*. Neben dem reinen, schon von Topsöe beschriebenen Nickelhyposulfat wurden im zweiten Anschufs grün gefärbte, zum Theil grössere Krystalle, $[2\text{NiS}_2\text{O}_6 \cdot 9(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6]_2 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$, mein

tafelförmig nach der Symmetrieebene, seltener kurz prismatisch erhalten. Monosymmetrisch, $a:b:c = 2,0643:1:1,2077$; $\beta = 89^\circ 4'$, Formen, (010), (100), (110), (101), ($\bar{1}01$), (011), ($\bar{1}11$). *Unterschwefelsaures Kobalt-Ammonium*. Das im zweiten und besonders im dritten Anschufs ausgeschiedene Mischsalz $[2\text{CoS}_2\text{O}_6 \cdot 10(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6]_2 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ bildete röthlich gefärbte Krystalle, meist nach der Symmetrieaxe verlängert, zum Theil auch tafelförmig nach der Symmetrieebene. Monosymmetrisch, $a:b:c = 2,0594:1:1,2045$; $\beta = 89^\circ 6'$, Formen, (010), (100), ($\bar{1}01$), (101), (110), (111). *Unterschwefelsaures Aluminium-Ammonium*, $\text{Al}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, bildet grofse, farblose, nach der Symmetrieaxe verlängerte, zerfliefsliche Krystalle. Monosymmetrisch, aber nicht isomorph mit den vorhin beschriebenen; $a:b:c = 5,2672:1:3,6620$, $\beta = 65^\circ 7'$, Formen, (001), (101), ($\bar{1}01$), (111), ($\bar{1}11$), (100). *Unterschwefelsaures Kupfer-Ammonium*, $2\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, bildet hellblaue, grofse, meist kurzprismatische, zum Theil auch tafelförmige Krystalle. Monosymmetrisch, $a:b:c = 0,6874:1:0,3549$, $\beta = 84^\circ 30'$. Formen, (010), (001), (110), (120), (130), (011), (111). Zur Erklärung der Thatsache, dafs das monosymmetrische Ammoniumsalz mit den asymmetrischen Salzen der Gruppe IV isomorphe Mischungen im monosymmetrischen System eingeht, kann man wohl schliessen, dafs jenen Salzen auch eine monosymmetrische, unter gewöhnlichen Umständen labile Modification zukommt.

A. Villiers¹⁾ hat die Krystallform des *Natriumtrithionats*, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ermittelt. Es sind orthorhombische Prismen mit aufgesetzten Domen. Die Kantenwinkel der Prismenflächen sind $126^\circ 30'$ und $116^\circ 40'$, die Endkantenwinkel $124^\circ 50'$ und $105^\circ 10'$. Die Winkel der Domenflächen $110^\circ 14'$.

Th. Curtius und F. Henkel²⁾ haben unter Wiederaufnahme einer von Curtius³⁾ früher abgebrochenen Untersuchung im Gegensatz zu den Beobachtungen von Lewes⁴⁾ und Shan⁵⁾,

¹⁾ Compt. rend. 106, 1056; Bull. soc. chim. [2] 49, 916. — ²⁾ J. pr. chem. [2] 37, 137. — ³⁾ JB. f. 1881, 169. — ⁴⁾ JB. f. 1881, 168; f. 1882, 1. — ⁵⁾ JB. f. 1883, 290.

nach welchen eine nur zur Hälfte neutralisirte Wackenroder'sche Lösung *tetrathionsaure* und *pentathionsaure Salze* geben soll, gezeigt, daß die halb neutralisirte Wackenroder'sche Lösung, ebenso wie die vollständig neutralisirte¹⁾ nur *tetrathionsaure Salze* enthält. Ihre Resultate lassen sich im Folgenden zusammenfassen. Die mit Baryumcarbonat vollkommen neutralisirte Wackenroder'sche Lösung besteht aus reinem *tetrathionsaurem Baryum*, $\text{Ba}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Versetzt man die mit irgend einer Base neutralisirte Wackenroder'sche Lösung mit dem gleichen Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit, so besteht das Filtrat aus einer Auflösung von saurem tetrathionsaurem Salz, aus welchem die betreffenden Salze entweder durch Eindampfen oder durch Fällen mit Alkohol und Aether als vollkommen einheitliche Producte gewonnen werden. Diese sauren Tetrathionate sind viel beständiger als die neutralen Salze. Das saure *Zinksalz*, $(\text{S}_4\text{O}_6\text{H})_2\text{Zn}$, durch Neutralisiren von Wackenroder's Flüssigkeit mit basisch kohlensaurem Zink dargestellt, krystallisirt wasserfrei aus Alkohol in kleinen, verfilzten Nadeln, aus Wasser in anisotropen Krystallbüscheln, ist etwas hygroskopisch und löst sich außerordentlich leicht in Wasser und Alkohol. Im Schmelzröhrchen zersetzt es sich wenig über 100° . Das saure *Mangansalz*, $(\text{S}_4\text{O}_6\text{H})_2\text{Mn}$, auf analoge Weise gewonnen, krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in zart rosenroth gefärbten Täfelchen, aus Wasser in kleinen anisotropen, mit Wasser und Alkohol zerfließlichen Nadelbüscheln. Das *neutrale Kupfersalz* scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung anfangs durch Alkohol als Oel ab, das auf weiteren Zusatz von reinem Alkohol in himmelblauen Kryställchen erstarrt, die sich jedoch sehr rasch dunkelbraun färben. Auch beim Eindampfen der *sauren Kupfersalzlösung* tritt partielle Abscheidung von Schwefelkupfer ein. Das concentrirte Filtrat erstarrt über Schwefelsäure zu einer himmelblauen, krystallinischen Masse, welche in Alkohol gelöst, durch Aether in kleinen, hellblauen Kryställchen niedergeschlagen wird, die sich im Vacuum rasch

¹⁾ Vgl. Spring, JB. f. 1879, 204; f. 1880, 258; f. 1881, 163; f. 1882, 231. Smith und Takamatsu, JB. f. 1880, 259; f. 1881, 163; f. 1882, 231.

gelb färben. Noch empfindlicher als die wässrige Lösung ist die alkoholische, die sich schon in der Kälte nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt. Diese sauren Salze zeigen sämmtlich die Reactionen, die Lewes¹⁾ für die von Ihm erhaltenen pentathionsauren Salze angegeben hat.

H. Debus²⁾ hat eine sehr ausführliche Untersuchung über die Zusammensetzung der Wackenroder'schen Flüssigkeit³⁾ und über die Bildungsweise der darin vorkommenden Körper veröffentlicht. Die Wackenroder'sche Flüssigkeit stellt man dadurch her, daß man in 480 ccm einer beinahe gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser bei einigen Graden über Null zwei bis drei Stunden lang einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff einleitet; man läßt darauf die Flüssigkeit, welche noch viel unzersetzte schweflige Säure enthalten muß, in verschlossener Flasche im Dunkeln ein bis zwei Tage stehen und wiederholt die Operation, indem man wieder ein bis zwei Stunden lang Schwefelwasserstoff einleitet, ein bis zwei Tage stehen läßt, und in dieser Weise die Behandlung mit Schwefelwasserstoff fortsetzt, bis die schweflige Säure vollständig zersetzt ist, wozu im Ganzen 10 bis 14 Tage nöthig sind. Die Beendigung ist als erfolgt anzusehen, wenn die Lösung nach 10- bis 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Die so gewonnene Wackenroder'sche Lösung bildet eine in dicken Schichten undurchsichtige, in dünnen roth durchscheinende Emulsion. Durch Erwärmen wird sie mehr durchscheinend, durch Abkühlung mehr undurchsichtig. Ein darin befindlicher Niederschlag von Schwefel läßt sich durch Filtration abtrennen, der in Suspension befindliche geht jedoch durch das Filtrirpapier hindurch. Die Wackenroder'sche Lösung enthält auf Grund Seiner Versuche folgende Substanzen: a) *flüssigen Schwefel* in äußerst feinen Tröpfchen in Suspension; b) *Schwefel* in Lösung als colloidalen Schwefel, ähnlich der in Wasser gelösten Kieselsäure; c) Schwefelsäure; d) kleine Mengen

¹⁾ JB. f. 1881, 168; f. 1882, 231. — ²⁾ Ann. Chem. 244, 76 bis 189; Chem. Soc. J. 53, 278 bis 357. — ³⁾ JB. f. 1847 und 1848, 374.

von *Trithionsäure*; e) *Tetrathionsäure*; f) *Pentathionsäure*; g) eine oder mehrere noch höher geschwefelte *Polythionsäuren*, wahrscheinlich *Hexathionsäure*. Die *Pentathionsäure* der Lehrbücher ist also ein Gemenge von wenigstens vier Thionsäuren, von denen einer allerdings die Zusammensetzung S_5O_3 zukommt. Bezüglich des in der Lösung befindlichen Schwefels liegt eine bis jetzt noch nicht unterschiedene Modification desselben vor, nämlich *Schwefel im Colloidzustande*. Er besitzt alle Eigenschaften, welche Graham als charakteristisch für die Colloide hervorhebt, Mangel an Diffusionsfähigkeit, Abscheidung desselben durch schwache Kräfte, wie beim Stehen oder Abdampfen, Zusatz von Kochsalz, Kohle, Baryumsulfat etc.; die Wackenroder'sche Lösung ist eine Emulsion; der in kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeit suspendirte Schwefel spielt die Rolle des Oels einer gewöhnlichen Emulsion, und der in Auflösung befindliche Schwefel functionirt wie Gummi oder Eiweiß, er verhindert die Vereinigung der Schwefeltröpfchen zu größeren Massen. Beim Abdampfen wird der gelöste Schwefel größtentheils abgeschieden und die so erhaltene klare saure Flüssigkeit ist die in den Lehrbüchern beschriebene *Pentathionsäure*. Auf dem Wasserbade läßt sich dieselbe nicht weiter als bis zum spec. Gewicht 1,3 ohne Zersetzung concentriren, im luftverdünnten Raume konnte Er sie jedoch ohne weitere Veränderung bis zum spec. Gewicht 1,462 verdampfen. Die so erhaltene Flüssigkeit ist ein sehr saures, stark lichtbrechendes Liquidum, welches mit Wasser verdünnt auf Zusatz von Kochsalz keinen Niederschlag giebt, also keinen Schwefel gelöst enthält. Je nach Concentration läßt sich die Wackenroder'sche Flüssigkeit kürzere oder längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren; nach mehreren Monaten beginnt eine langsame Zersetzung unter Abscheidung von prismatischem Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure, welche jedoch nach zwei Jahren noch nicht vollendet ist. Es scheint, daß die Bestandtheile der Wackenroder'schen Lösung auch im festen Zustande existiren können. Bei einem Versuche war alle Flüssigkeit verdampft, der mit Schwefelkrystallen durchsetzte Rückstand, mit Wasser behandelt, gab unter Zurücklassung des Schwefels

Die Lösung, welche sich wie die Flüssigkeit vor dem Verdunsten zur Trockne verhielt. Er hat ferner die von Kefslor¹⁾ zur Bestimmung der Polythionate benutzte Methode, Zersetzung der Quecksilbersalze durch kochendes Wasser, mittelst reinem Kaliumtetrathionat geprüft und dieselbe auch für die Pentathionsäure anwendbar gefunden. Danach zersetzen sich die bei der Einkrystallisation von Quecksilbercyanid auf die Polythionate erhaltenen Quecksilbertri-, Quecksilbertetra- und Quecksilberpentathionate nach den Gleichungen: $\text{HgS}_3\text{O}_6 = \text{HgS} + 2\text{SO}_3$; $\text{HgS}_4\text{O}_6 = \text{HgS} + \text{S} + 2\text{SO}_3$; $\text{HgS}_5\text{O}_6 = \text{HgS} + \text{S}_2 + 2\text{SO}_3$. Bei der Herstellung von reinem Kaliumpentathionat hat man dem Umstände Rechnung zu tragen, daß auf Zusatz von Kalilösung zu der Wackenroder'schen Flüssigkeit augenblicklich Abscheidung von Schwefel stattfindet. Das Pentathionat ist so empfindlich gegen freie Basen, daß auch die geringste Menge sofortige Zersetzung bewirkt. Dadurch erklärt es sich, warum man nach dem gewöhnlichen Verfahren nur Zersetzungsproducte des Pentathionats erhält. Da die Säuren der Wackenroder'schen Flüssigkeit nicht flüchtige starke Säuren sind, welche mit Leichtigkeit die Salze mit flüchtigen Säuren zersetzen, so kann man durch Anwendung von Kaliumacetat sämtliche Pentathionsäure der Wackenroder'schen Lösung ohne Zersetzung in das Kaliumacetatsalz verwandeln. Das auf diese Weise durch Verdunsten erhaltene Salz wird aus schwefelsäurehaltigem Wasser wieder umkrystallisirt. Erhielt derart aus 43 ccm einer Wackenroder'schen Flüssigkeit 1,343 g Kaliumtetrathionat und 5 g sehr reines Kaliumpentathionat. In den Mutterlaugen war noch viel von diesen beiden Salzen vorhanden. Die schönen Krystalle des Kaliumpentathionats lassen sich leider nicht aufbewahren, was man dem in Rissen und Hohlräumen eingeschlossenen Wasser zuschreibt. Pulvert man dieselben und wäscht das Pulver mit verdünntem Alkohol, so kann es in einem Exsiccator Jahre lang aufbewahrt werden. Das Kaliumpentathionat läßt sich auch aus reinem Wasser umkrystallisiren. Zu diesem Zwecke erhitzt

¹⁾ JB. f. 1847 u. 1848, 374; f. 1879, 204.

man das Wasser auf 50° und trägt dann Pulver von Kaliumpentathionat unter stetem Umrühren bis zur Sättigung des Wassers ein, gießt die Lösung auf ein gefaltetes Filter und sammelt das Filtrat in einem kleinen Becherglase, worin sofort die Krystallisation in langen Prismen beginnt. Die zahlreichen Analysen des reinen Kaliumpentathionats führten zu der Zusammensetzung $2\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Es krystallisirt je nach Umständen in sechsseitigen Tafeln, $\frac{1}{4}$ Zoll langen Prismen oder in vierseitigen rhombischen Tafeln. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser aber nicht in Alkohol. Die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung von Schwefel. Eine 10procentige Lösung kann längere Zeit ohne merkliche Zersetzung gekocht werden, zuletzt entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff. Silber und Kupferblech werden davon geschwärzt, Jodlösung aber erst im Laufe von 24 Stunden entfärbt. Mit Platinschwarz geschüttelt wird sie sofort sauer. Chamäleonlösung scheidet Manganhyperoxyd ab. Als charakteristische Reactionen der *Pentathionate* sind die folgenden zu nennen: Silbernitratammoniak bewirkt in Lösungen von Kalium-, Ammonium- oder Baryumpentathionat sogleich eine intensive braune Färbung und nach und nach einen schwarzen Niederschlag; Kaliumhydroxyd giebt mit Pentathionaten sogleich eine starke Trübung von ausgeschiedenem Schwefel; Ammoniak zwar nicht sogleich, aber nach einigen Stunden eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Setzt man zu einem Pentathionat Ammoniak und dann Schwefelwasserstoff, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von weißem Schwefel; eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid giebt mit Kaliumpentathionat allmählich beim Kochen sogleich einen schwarzen Niederschlag; Eisenchlorid, Bleinitrat, Kupferchlorid, -acetat, Kobaltnitrat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Bleiacetat und Salzsäure bringen keine Veränderung hervor. Zur Erkennung und Unterscheidung der *Polythionate*, der *Thiosulfate*, der *Sulfite*, sowie der Auflösung von Zink in schwedige Säure können folgende Reactionen dienen. Mercuronitrat giebt mit *Tetra-* und *Pentathionaten* schön gelbe, mit den übrigen Salzen schwarze Niederschläge; Kupfersulfat verändert die genannten Salze bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In der Siede-

Mitte giebt es mit Kaliumtrithionat und -thiosulfat einen schwarzen
 und mit der Auflösung des Zinks in schwefliger Säure einen kupfer-
 rothen Niederschlag. In einer Lösung von Ammoniumsulfat ent-
 steht bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe Fällung. Salzsäure
 wirkt in Lösungen der *Thiosulfate* schon nach einer Minute,
 denen der *Trithionate* erst nach 10 Minuten eine Trübung von
 Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure. Eisenchlorid
 gibt schweflige Säure, Ammoniumsulfid oder die Lösung von Zink
 in schwefliger Säure rothbraun. Nur die mit Ammoniumsulfid
 erzeugte Färbung hält sich unverändert, die mit schwefliger Säure
 wird bald gelb und die mit Zink und schwefliger Säure farblos.
 Die Polythionate werden von dem Eisenchlorid nicht verändert.
 Chlorbaryum giebt in Thiosulfatlösungen einen weissen, krystallini-
 schen Niederschlag; Kaliumpenta- und -tetrathionat lassen sich
 leicht in der Siedehitze damit ohne sichtbare Veränderung mischen.
 Kaliumtrithionat wird in der Kälte durch Chlorbaryum nicht ver-
 ändert, in der Siedehitze entsteht jedoch ein weisser, in Säuren
 löslicher Niederschlag. *Zinkpentathionat* wurde durch Versetzen
 der Wackenroder'schen Flüssigkeit mit Zinkacetat und Ver-
 dunstung der Mischung als weisse krystallinische Masse erhalten.
 Beim Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Schwefelsäure
 krystallisirte zuerst Zinksulfid heraus, die Mutterlauge verwandelte
 sich über Stücken von Kalihydrat in eine weisse, porcellanartige
 Masse, welche sich beim Aufbewahren zersetzte. *Kupferpentathionat*,
 $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, erhielt Er in schönen blauen Krystallen auf folgende
 Weise: 20 g essigsaures Kupfer in 250 ccm Wasser gelöst, wurden
 mit 45 ccm Wackenroder'scher Flüssigkeit von 1,325 spec.
 Gewicht versetzt und an einem zugigen Orte freiwillig verdunstet.
 Nach zwei Tagen war die Essigsäure verdampft und ein blauer
 Krystallkuchen vorhanden, der durch Pressen zwischen Papier
 von Mutterlauge befreit und in mit einigen Tropfen Schwefelsäure
 versetztem Wasser gelöst wurde. Das Filtrat schied beim frei-
 willigen Verdunsten feine, lange, haarförmige Nadeln ab, so daß
 das Ganze einer Gallerte glich. Die Krystalle, zwischen Papier
 gepresst und über Schwefelsäure gestellt, färbten sich braun wie
 Kupferoxydul und lösten sich hierauf nur noch theilweise in

Wasser. Das unzersetzte Kupferpentathionat löst sich leicht in Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, welche mit Silbernitratammoniak, Kalihydrat, Mercuronitrat wie ein Pentathionat reagirt. — Außer der Pentathionsäure, Tetrathionsäure und Spuren von Trithionsäure enthält die Wackenroder'sche Flüssigkeit noch andere Säuren, welche in den Mutterlaugen des Kaliumpenta- und -tetrathionats enthalten sind. Zu deren Gewinnung werden die vereinigten Mutterlaugen mit Kaliumacetat versetzt und wird der nach dem Abpressen eine gelbliche, schmierige Masse bildende Rückstand in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, sowie die Auflösung, nachdem man wiederholt ausgeschiedene kleine Mengen Schwefel abfiltrirt hatte, verdunstet. Die erste Krystallisation bestand aus Kaliumpenta- und -tetrathionat, die zweite aus gelben warzenförmigen Gebilden, die dritte aus sechsseitigen Blättchen, die vierte wieder aus Warzen. Die beiden warzigen Abscheidungen wurden vereinigt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Substanz scheint *Kaliumhexathionat*, $2\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mit etwas Schwefel und Sulfat verunreinigt, zu sein. Ohne beigemengten Schwefel erhielt Er es in kleiner Menge zwischen der fünften und sechsten Krystallisation. Das Salz löst sich vollkommen klar in Wasser, die Lösung zersetzt sich jedoch, auch bei Gegenwart von Schwefelsäure, beim Verdampfen (Unterschied von Penta- und Tetrathionaten). Gegen Mercuronitrat, Kalihydrat, Silbernitratammoniak verhält sich die Lösung wie Pentathionat; Ammoniak bewirkt dagegen sogleich einen reichlichen Niederschlag von Schwefel. Die Anwesenheit einer Hexathionsäure in der Wackenroder'schen Lösung wurde von Ihm auch auf indirectem Wege bestätigt. — Die Bildungsweise der in der Wackenroder'schen Flüssigkeit enthaltenen Säuren behandelt der zweite Abschnitt der umfangreichen Abhandlung, in welchem hauptsächlich das Verhalten der Polythionate zu Wasser, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure untersucht wurde.

1. *Verhalten der Kaliumpolythionate in wässriger Lösung.* Wird eine concentrirte Lösung von *Kaliumpentathionat* in einem Becherglase mehrere Monate sich selber überlassen und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit zersetzt, so beginnt nach etwa zwei

Tagen die Abscheidung von Schwefel, die jedoch so langsam fortschreitet, daß nach drei Monaten noch unzersetztes Pentathionat vorhanden war. Die Zersetzung scheint nach der Gleichung $K_2S_5O_6 = K_2S_4O_6 + S$ vor sich zu gehen. Auch das *tetrathionsaure Kalium* erleidet in wässriger Lösung bei längerer Aufbewahrung eine langsame, chemische Zersetzung, wobei Kalium-penta- und -trithionat, Kaliumsulfat und schweflige Säure die Umwandlungsproducte sind. Das *Kaliumtrithionat* zersetzt sich in wässriger Lösung in Kaliumsulfat, schweflige Säure und Schwefel. Der Schwefel scheidet sich jedoch nicht ab, sondern verwandelt das Trithionat in Tetra- resp. Pentathionat. Versuche, ob auch der gewöhnliche Schwefel sich in Tetrathionat löse, ergaben jedoch im Gegensatz zu den Angaben von Spring¹⁾ ein negatives Resultat. Setzt man zu einer Lösung von Tetra-thionat überschüssiges Bromwasser, so wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt; fügt man jedoch das Reagens in kleinen Mengen nach und nach zur Lösung des Tetrathionats, so wird Schwefel ausgeschieden, der sich indeß beim Umrühren auflöst. Unter diesen Bedingungen entsteht Penta- und Hexathionat. 2. *Verhalten der Polythionate bei Gegenwart von Wasser und Säuren.* Kleine Mengen von Salzsäure verzögern, größere Mengen derselben, sowie auch Schwefelsäure, verhindern die freiwillige Zersetzung des Kaliumpentathionats. Auch die Zersetzung des Kaliumtetrathionats in Penta- und Trithionat wird durch Schwefelsäure verhindert. Wie die Kaliumsalze, so verhalten sich auch die entsprechenden Säuren, wie sich aus dem Verhalten einer Wackenroder'schen Flüssigkeit ergibt. Die *Penta-* und *Tetrathionsäure* scheiden Schwefel ab, indem sie in *Trithionsäure* übergehen, und letztere zerfällt ihrerseits in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. In dem Maße als sich die letztere anhäuft, wird die Veränderung der Polythion-säuren erschwert und schließlich ganz aufgehoben. Versuche, ob auch die Luft Einfluß auf die Zersetzung der Polythionate aus-übt, ergaben, daß in luftleeren Röhren die Zersetzung schneller

¹⁾ JB. f. 1881, 163.

erfolgt. Den Schlüssel zu diesen gegenseitigen, auch in umgekehrter Richtung erfolgenden Reactionen scheinen die von Thomsen ¹⁾ gefundenen *Bildungswärmen* dieser Körper zu geben. Danach ist:

		Differenz
Dithionsäure, $S_2, O_6, aq.$	211 080 cal.	
Trithionsäure, $S_3, O_6, aq.$	201 760 "	9320
Tetrathionsäure, $S_4, O_6, aq.$	192 430 "	9330
Pentathionsäure, $S_5, O_6, aq.$	183 110 "	9320
Kaliumdithionat, S_2, O_6, K_2	415 720 "	9870
Kaliumtrithionat, S_3, O_6, K_2	405 850 "	
Kaliumtetrathionat, S_4, O_6, K_2	397 210 "	8640

Daraus ergibt sich, daß, wenn man von der Dithionsäure oder ihrem Kaliumsalz ausgeht und durch Schwefelzufuhr dieselben in hohe *Polythionate* verwandelt, für jedes derart zugeführte Schwefelatom circa 9000 cal. gebunden werden. Bei der Zersetzung eines Polythionats, z. B. des Tetrathionats in Trithionat und Schwefel, wird dieselbe Wärmemenge frei; diese Energie ist aber ausreichend, um die Verbindung des Schwefelatoms mit einem anderen Molekül Kaliumtetrathionat zu Pentathionat zu vermitteln. Bei der Zersetzung von 1 Mol. Kaliumtrithionat in Kaliumsulfat, schweflige Säure und Schwefel werden 19430 cal. frei, eine Wärmemenge, welche hinreicht, um die Verbindung von zwei Atomen Schwefel mit unzersetztem Tri- und Tetrathionat zu ermöglichen. Da nun die Bildungen und Zersetzungen unter denselben äußeren physikalischen Bedingungen in einer und derselben Flüssigkeit vor sich gehen, so folgt aus diesem Verhalten mit Nothwendigkeit, daß in einer Auflösung, welche Kaliumpenta-, tetra- und -trithionat enthält, ununterbrochen Zersetzung und Neubildung dieser Salze stattfinden muß, d. h. daß fortwährend Schwefelatome von einem Salz zum anderen wandern. Es wird sich schließlich ein Gleichgewichtszustand zwischen den drei Salzen herausstellen, und dieser würde andauern, wenn nicht das Kaliumtrithionat sich in Sulfat, schweflige Säure und Schwefel zersetzte, eine Zersetzung, welche nicht, wie die des Pentathionats, durch Schwefelsäure verhindert wird.

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen 2, 264; 3, 236.

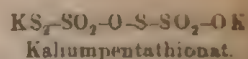
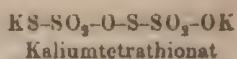
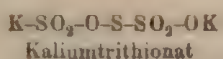
Diese Zersetzung des Kaliumpentathionats kann mit der des *Ozons* und *Wasserstoffhyperoxyds* in Parallele gestellt werden. Er berichtete dann über Seine Versuche der Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs* auf die verschiedenen *Polythionsäuren*. Sättigt man eine Lösung von *Pentathionsäure* mit Schwefelwasserstoff und überläßt sie sich selbst, so findet eine reichliche Abscheidung von Schwefel statt und außer einer Spur von *Trithionsäure* findet sich nichts mehr in der Lösung; eine Auflösung von Kaliumpentathionat in ähnlicher Weise behandelt, giebt viel Schwefel und die Gegenwart von Kaliumthiosulfat nebst -trithionat. Auf *Tetrathionsäure* wirkt Schwefelwasserstoff gemäß der Gleichung $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{S} = 6\text{H}_2\text{O} + 9\text{S}$, also unter Bildung von Schwefel ein. *Trithionsäure*, die, sich selbst überlassen, in fortwährender aber langsamer Zersetzung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel sich befindet, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, im Gegentheil, sie scheint durch die Anwesenheit desselben beständiger zu werden. Anders verhält sich ein Gemenge der drei Säuren. In einer Lösung, die neben *Trithionsäure* auch noch *Tetra-* und *Pentathionsäure* enthält, wird auch die erstere durch den Schwefelwasserstoff angegriffen, indem der aus den beiden letzteren sich im Statu nascendi abscheidende Schwefel mit der *Trithionsäure* sich vereinigt und so *Tetra-* und *Pentathionsäure* bildet, die dann der Wirkung des Schwefelwasserstoffs anheimfallen. — Bezüglich der Einwirkung der *schwefligen Säure* auf die *Polythionsäuren* ergaben Seine Versuche Folgendes. Die schweflige Säure entzieht der *Pentathionsäure* Schwefel, mit letzterem eine gelbe, sich wie unterschweflige Säure verhaltende Flüssigkeit bildend, die sich beim Aufbewahren langsam in Schwefel und schweflige Säure zerlegt. Durch den Schwefelverlust geht die *Pentathionsäure* in *Tri-* und *Tetrathionsäure* über, die sich jedoch wieder zum Theil durch den abscheidenden Schwefel in *Pentathionsäure* verwandelt. Gleichgewicht wird eintreten, wenn in jedem Zeittheil eben so viel *Pentathionsäure* gebildet als zersetzt wird. Aehnlich verhält sich die schweflige Säure gegenüber dem Kaliumpentathionat, mit dem Unterschiede, daß hier die Zersetzung vollständig ist, indem neben *Trithionat* nur *Thiosulfat*

auftritt. Daraus ergibt sich die wichtige Thatsache, daß die zur Darstellung des Kaliumpentathionats dienende Wackenroder'sche Flüssigkeit keine schweflige Säure enthalten darf. Von theoretischem Interesse ist namentlich auch die Einwirkung von *neutralem Kaliumsulfid* auf *Kaliumpentathionat*. Es entwickelte sich dabei sofort eine reichliche Menge von schwefliger Säure mit Abscheidung von etwas Schwefel, und in der Lösung liefs sich reichlich Thiosulfat nachweisen. Auch auf *Tetrathionsäure* wirkt schweflige Säure ein, indem sich nach einigen Tagen die Mischung gelb färbt, ohne jedoch Schwefel abzuscheiden. Nach einiger Zeit verflüchtigt sich die schweflige Säure und mit ihr verschwindet auch die gelbe Farbe, aber ohne Abscheidung von Schwefel. In der Flüssigkeit liefs sich nun Tri- und Pentathionsäure nachweisen. Mischt man eine Wackenroder'sche Flüssigkeit mit schwefliger Säure, so entzieht diese den Polythionsäuren Schwefel, auf der einen Seite *Trithionsäure*, auf der anderen eine gelbe Flüssigkeit bildend, welche sich wie eine Lösung von Schwefel in schwefliger Säure verhält. Wird nun gleich nach dieser Verwandlung die schweflige Säure verflüchtigt, so wandert der Schwefel wieder zurück zur *Trithionsäure*, um mit derselben von Neuem Tetra- und Pentathionsäure zu bilden, und so die ursprüngliche Zusammensetzung der Flüssigkeit wieder herzustellen. Die schweflige Säure führt aber den gelösten Schwefel allmählich in unlösliche Modificationen über und bewirkt dadurch eine langsame Abscheidung desselben. Wird daher die mit schwefliger Säure versetzte Wackenroder'sche Flüssigkeit sich selbst überlassen, so sondert sich ein Theil des Schwefels ab und die Lösung muß jetzt *Trithionsäure* enthalten und zwar um so mehr, je länger die schweflige Säure haltende Lösung aufbewahrt wird. Es ist jedoch auch nach jahrelangem Aufbewahren die vollständige Zerstörung der *Pentathionsäure* nicht nachzuweisen, was wahrscheinlich durch den reciproken Charakter aller dieser Reactionen, die Wiedervereinigung des in der schwefligen Säure gelösten Schwefels mit der *Trithionsäure* veranlaßt wird. Bezüglich des Einflusses der Zeit auf die Bildung der *Pentathionsäure* ergaben Seine Versuche, daß, obgleich eine concentrirte Lösung

von *schwefliger Säure* sofort mit *Schwefelwasserstoff* reagirt, kleine Mengen beider Substanzen in einer Wackenroder'schen Flüssigkeit mehrere Tage ohne Zersetzung neben einander bestehen können. Es erklärt sich dies dadurch, daß die schwache Verbindung, welche die schweflige Säure mit Schwefel eingeht, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs länger widersteht als die freie Säure, sowie dadurch, daß Flüssigkeiten, welche Substanzen im colloidalen Zustande enthalten, wie dies bei der Wackenroder'schen Flüssigkeit in Bezug auf den Schwefel der Fall ist, der Diffusion von anderen Flüssigkeiten einen großen Widerstand entgegensetzen, und daß auch die Bewegung von Gasmolekeln in solchen gummiartigen Flüssigkeiten sehr schwerfällig und langsam von staten gehen wird. Es folgt aus Seinen Versuchen ferner, daß in der Wackenroder'schen Flüssigkeit eine Verbindung der *schwefligen Säure* mit *Schwefel* vorhanden ist, welche langsam, im Laufe mehrerer Tage Tri- und Pentathionsäure bildet. Diese Verbindung ist die gelbe, schon mehrfach erwähnte lose Verbindung von Schwefel und schwefliger Säure. In vieler Beziehung verhält sich dieselbe wie eine einfache Lösung von Schwefel in schwefliger Säure, indem sie der Luft ausgesetzt, Schwefel abscheidet, ehe sich Tri- und Pentathionsäure aus ihr gebildet haben. Er betrachtet sie jedoch als *unterschweflige Säure*, S_2O_2 , indem sie mit Basen die Thiosulfate bildet. Diese unterschweflige Säure ist übrigens nur in einem großen Ueberschuss von schwefliger Säure beständig. Ist weniger von der letzteren vorhanden, so condensirt sie sich zu Pentathionsäure. Die Quantität der *Pentathionsäure* in der Wackenroder'schen Flüssigkeit wird demnach von der Darstellungsweise abhängen. Sie wird größer sein, wenn Schwefelwasserstoff mit längeren Unterbrechungen (Pausen von 24 bis 48 Stunden), als wenn er ohne Unterbrechung in eine Lösung von schwefliger Säure bis zum Verschwinden der letzteren eingeleitet wird. Seine in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten in der That diese Theorie. Ist dieselbe richtig, so müssen sich auch Pentathionate durch Einwirkung von schwefliger Säure auf *Kaliumthiosulfat* erhalten lassen. 5 g krystallisirtes Kaliumthiosulfat

wurden in 100 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure eingetragen. Es bildete sich eine intensiv gelbe Flüssigkeit ohne Abscheidung von Schwefel, diese Flüssigkeit konnte eine Woche oder länger ohne jede Veränderung aufbewahrt werden. Salzsäure entfärbte sie unter Abscheidung von flüssigem Schwefel, der nach drei Tagen fest wurde; ein anderer Theil der gelben Lösung gab, mit dem mehrfachen Volumen Alkohol gemischt, einen krystallinischen Niederschlag, der sich in Wasser mit Ausnahme kleiner Schwefelkugeln löste; der gelöste Theil enthielt Thiosulfat, Sulfit und Sulfat. Wird dagegen wenig schweflige Säure angewendet (nur 5 ccm auf 5 g Thiosulfat), so entfärbt sich die gelbe Lösung im Laufe von drei Tagen, Schwefel wird abgeschieden und der Geruch nach schwefliger Säure verschwindet; es wurde nun aufs Neue eine kleine Menge schweflige Säure zugesetzt und so mit dem Zusatz derselben fortgefahren, bis keine Färbung mehr erschien und der Geruch nach schwefliger Säure noch nach zwei Tagen bemerkbar war. Die mit Alkohol versetzte Flüssigkeit gab einen krystallinischen Niederschlag von fast reinem Kaliumtrithionat, im alkoholischen Filtrat befand sich Kaliumpentathionat. Nach den Lehrbüchern bildet sich das Kaliumtrithionat aus Kaliumthiosulfat und schwefliger Säure unter Abscheidung von Schwefel. Der Versuch ergab, daß die Menge des letzteren nicht der Hälfte der berechneten entspricht. Der fehlende Schwefel ist als Tetra- oder Pentathionat in Lösung. Er hat ferner die Einwirkung der *schwefligen Säure* auf *Schwefelchlorür* und Wasser untersucht. Das Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , zersetzt sich bekanntlich mit Wasser zu Schwefligsäure neben Schwefel und Salzsäure. Ist hinlänglich schweflige Säure zugegen, so bleibt der Schwefel mit der schwefligen Säure in Verbindung, die sich nach und nach zu Pentathionsäure condensirt; die Endproducte sollten danach Salzsäure, Penta-, Tetra- und Trithionsäure, sowie Schwefel sein, wie Seine in dieser Richtung ausgeführten Versuche es thatsächlich ergaben. Versuche, ob auch der Schwefel der Schwefelblumen, die in der Regel eine sehr unreine Substanz sind, sich mit schwefliger Säure verbinden können, ergaben ein negatives Resultat. Nur der Schwefel im *Statu nascendi* reagirt

mit schwefliger Säure. Auf Grund dieser ausgedehnten Versuche läßt sich ein Bild von der *Entstehung der Polythionsäuren* entwerfen. Leitet man ohne Unterbrechung einen Strom von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von schwefliger Säure in Wasser bis zum Verschwinden der letzteren, so bildet sich verhältnißmäßig wenig Pentathionsäure; unterbricht man die Zuleitung des Schwefelwasserstoffs in geeigneten Zeitabschnitten, so laßt etwa acht Tage bis zur vollständigen Verwandlung der schwefligen Säure nöthig sind, dann wird die Wackenroder'sche Flüssigkeit am reichsten an *Pentathionsäure*. Dagegen ist die absolute Menge an *Tetrathionsäure* in allen Fällen ungefähr dieselbe. Man darf daraus schließen, daß die Bildung der Tetrathionsäure unabhängig von der der Pentathionsäure ist und ihr vorhergeht, und daß sie direct aus den angewandten Körpern entsprechend der Gleichung $3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ entsteht. Der Schwefelwasserstoff zersetzt aber die Tetrathionsäure langsam in Wasser und Schwefel und ein Theil des nascirenden Schwefels geht mit unzersetzter Tetrathionsäure Penta- und wahrscheinlich Hexathionsäure; ebenso entzieht schweflige Säure in Berührung mit Tetrathionsäure derselben langsam Schwefel, verwandelt sie theilweise in Trithionsäure und überträgt den Schwefel andererseits auf unzersetzte Tetrathionsäure, dieselbe in Pentathionsäure überführend. Wird also ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure bis zum Verschwinden der letzteren geleitet, dann muß in der Flüssigkeit Tri-, Tetra-, Penta- und Hexathionsäure enthalten sein. Die Tetrathionsäure ist das erste und Hauptproduct, die anderen Körper sind secundärer Art. Das relative Verhältniß, in welchem sich die Polythionsäuren bilden, hängt von der relativen Geschwindigkeit der verschiedenen, auch umkehrbaren Reactionen und von physikalischen, örtlichen Bedingungen in der Flüssigkeit ab. Schließlich kritisirt Er die bis jetzt gebräuchlichen Constitutionsformeln der Polythionsäuren und kommt auf Grund des Verhaltens derselben und ihrer Bildungsweise zu dem Ergebniss, daß folgende Formeln der richtige Ausdruck für dieselben seien:



E. Donath und F. Müller ¹⁾ stellten *Thiosulfate* durch Einwirkung von *Manganhyperoxyd auf Schwefelmetalle* her. Kocht man eine wässrige Lösung von *Schwefelnatrium* mit gemahlenem Braunstein, so verschwinden alsbald die Reactionen des Schwefelmetalls, und die abfiltrirte Lösung läßt nur sehr geringe Mengen von schwefligsauren und schwefelsauren Salzen erkennen, während die Reactionen der Thioschwefelsäure stark hervortreten. *Einfach Schwefelcalcium* in Wasser suspendirt und mit gemahlenem Braunstein eine halbe Stunde gekocht, zeigte dieselben Erscheinungen. Durch Umsetzung mit Natriumcarbonat ließen sich die charakteristischen Krystalle des Natriumthiosulfats erhalten. Ob nun dieser Proceß zur Darstellung von Natriumthiosulfat ökonomischer wäre, als das Schaffner-Kopp'sche Verfahren, kann nur durch Versuche im Großen entschieden werden, wobei es sich hauptsächlich um die Regenerirung des Braunsteins handeln wird.

A. Villiers ²⁾ hat durch Einwirkung von *schwefliger Säure auf Natriumthiosulfat* außer anderen sehr unbeständigen Verbindungen eine *neue Säure des Schwefels*, $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$, erhalten. In einem Kolben, welcher Krystalle von Natriumthiosulfat enthält, bringt man eine zur Lösung ungenügende Menge Wasser, kühlt mit Eiswasser ab und leitet einen Ström von Schwefeldioxyd hindurch, bis nichts mehr absorbirt wird. Bleiben hierbei noch einige von den Krystallen ungelöst, so setzt man noch *etwas* Wasser hinzu und sättigt aufs Neue mit schwefliger Säure, bis sich alles gelöst hat. Dampft man die gelbe Lösung sofort im *Vacuum* ein, so entweicht sämtliche schweflige Säure und man erhält wieder reines Thiosulfat. Ueberläßt man jedoch die Flüssigkeit zwei oder drei Tage sich selbst, so kann sie eine *neue Menge* schwefliger Säure absorbiren, und wenn man sie nach ein- *mal*

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 362; Ausz. aus Ber. d. österr. Ges. zur Förderung d. chem. Industrie 9, 129; Dingl. pol. J. 257, 143. — ²⁾ Compt. rend 100 851; Bull. soc. chim. [2] 49, 671.

zweitägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, erhält man zunächst glänzende, weisse, verfilzte, sehr zerbrechliche Krystalle von der Zusammensetzung $S_4O_3Na_2$. Löst man dieselben in Wasser auf und verdunstet die neutrale Lösung aufs Neue im Vacuum, so scheiden sich warzenförmige, zarte, wachsartig aussehende Krystalle eines Hydrats des vorherigen, $S_4O_3Na_2 \cdot 2H_2O$, ab. Die Mutterlauge der ersten Krystalle giebt beim weiteren Eindampfen trithionsaures Natrium, $S_3O_5Na_2 \cdot 3H_2O$, in Form kleiner feiner Krystalle. Die Bildung dieser Säure, die Er als ein Derivat der Ueberschwefelsäure, $S_2O_{10}H_2$, in welcher zwei Atome durch Schwefel ersetzt sind, betrachtet, und sie daher *Disulfoüberschwefelsäure* nennt, denkt Er sich nach folgender Gleichung: $2S_2O_5Na_2 + 5SO_2 = 2S_4O_3Na_2 + S$ entstanden. Da sich aber bei deren Bildung sowie beim Eindampfen nur eine unbedeutende Menge Schwefel abscheidet, so nimmt Er an, dafs aus dem Thiosulfat noch andere schwefelreichere Körper entstehen.

Derselbe ¹⁾ machte in einer späteren Mittheilung noch detaillirtere Angaben über die Darstellung des *Natriumdisulfopersulfats*, $S_4O_8Na_2$. Danach ist eine Abkühlung mit Eiswasser nicht nöthig, es scheidet sich ein wenig Schwefel ab, aber die Ausbeute an dem Disulfopersulfat wird nicht vermindert. Operirt man bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet sich neben den beiden schon genannten Salzen auch noch Natriumtetrathionat, welches man durch fractionirtes Krystallisiren abtrennen kann. Die Trennung des Trithionats von dem Disulfopersulfat läfst sich durch einfaches Liegenlassen an der Luft erreichen: das Trithionat verwittert und zerfällt, das Disulfopersulfat bleibt jedoch unverändert und kann ausgelesen werden. Das wasserfreie Disulfopersulfat bildet orthorhombische Krystalle mit scharfen Endkanten. Es schmilzt gegen 125° und zersetzt sich bei 140° unter Aufblähen und Entwicklung von schwefliger Säure nach der Gleichung $Na_2S_4O_8 = Na_2SO_4 + 2SO_2 + S$. Das hydratische Salz und die Lösungen zersetzen sich sehr langsam in der Kälte, rascher in

¹⁾ Compt. rend. 106, 1354; Bull. soc. chim. [2] 49, 913.

der Hitze, in schweflige Säure und Trithionat; seine reducirende Wirkung kann nicht ganz mittelst Permanganat gemessen werden, dagegen wird es durch Brom vollständig in Natriumsulfat übergeführt. Gegen Jod verhält es sich, wie das Tetrathionat, indifferent. Mit Metalllösungen, außer mit Quecksilberchlorid, giebt es keine Niederschläge. Mit Kupfersulfat entsteht daraus erst nach langem Kochen ein Niederschlag von Schwefelkupfer. Mineralsäuren, selbst concentrirte, scheinen die Disulfoüberschwefelsäure ohne Zersetzung in Freiheit zu setzen; Salpetersäure wirkt darauf jedoch bei einem gewissen Grade der Concentration sehr heftig und explosionsartig unter Abscheidung von Schwefel ein.

L. Michel¹⁾ hat auf trockenem Wege einige krystallisirte Seleniate dargestellt und dieselben chemisch und krystallographisch untersucht. Die Methode der Darstellung bestand im Schmelzen eines alkalischen Seleniats mit dem Chlorid desjenigen Metalls, dessen Verbindung man herstellen will, und einer kleinen Menge Kochsalz. Nach zweistündigem Schmelzen bei lebhafter Rothgluth läßt man langsam erkalten und behandelt die Schmelze mit Wasser, wobei die Seleniate theils in einigen gut ausgebildeten Krystallen, theils als krystallinisches Pulver zurückbleiben. Setzt man diesem Pulver eine neue Menge Kochsalz hinzu und erhitzt hoch genug, um den größten Theil desselben zu verflüchtigen, so erhält man sehr schöne Krystalle von einigen Millimetern Gröfse. *Baryumseleniat* bildet durchsichtige, farblose oder himmelblaue, glasglänzende Krystalle; Härte 3 bis 4, spec. Gewicht 4,75; orthorhombisch, $a:b:c = 1,6215:1:1,2257$, isomorph mit dem Schwerspath. Die gefärbten Krystalle zeigen Pleochroismus. *Strontiumseleniat* bildet ganz ähnliche Krystalle, orthorhombische Prismen, welche nach der Basis abgeplattet und nach der großen Diagonalen verlängert sind; sie besitzen eine frappante Aehnlichkeit mit dem Cölestin vom Eriese. $a:b:c = 1,6317:1:1,2795$. Sie wirken stark auf das polarisirte Licht; der Pleochroismus ist derselbe wie beim Baryumsalz. *Calciumseleniat*. Die wasserfreie, dem Anhydrit entsprechende Verbindung ist bis jetzt

¹⁾ Compt. rend. 106, 878; Bull. soc. chim. [2] 49, 29.

noch nicht beschrieben worden. Auf die angegebene Weise erhält man sie in schönen farblosen oder milchweißen Krystallen; Härte 3,5. spec. Gewicht 2,93. Die Krystalle leiten sich von einem rhombischen Prisma von $100^{\circ} 5'$ ab und zeigen Doppelbrechung. *Bleiseleniat*. Die Krystalle sind ebenfalls orthorhombisch und gleichen in ihren Eigenschaften dem Anglesit. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die Seleniate des Baryums, Strontiums, Calciums und Bleis sowohl unter sich, als mit den entsprechenden Sulfaten, chemisch, krystallographisch und optisch isomorph sind.

Ch. A. Cameron und J. Macallan¹⁾ haben durch Einwirkung von Ammoniak auf Selendioxyd zwei neue Verbindungen aufgefunden, welche Sie als das *neutrale* und *saure Ammoniumsalz der Selenosaminsäure* betrachten. Leitet man gut getrocknetes Ammoniak in eine Auflösung von seleniger Säure in Alkohol, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine Krystalle ab, welche aus sechsseitigen Prismen und Pyramiden bestehen, sehr zerfließlich und sehr unbeständig sind, indem sie fortwährend Ammoniak abgeben. Auch beim Behandeln mit Alkohol oder Wasser geht davon Ammoniak fort, und es bildet sich das beständigere saure Salz. Am besten werden die Prismen in einem ganz mit dem Salze angefüllten verschlossenen Präparatenglase an einem kühlen Orte aufbewahrt. Auf Zusatz von Chlorbaryum zu der neutralen wasserigen Lösung entsteht nur eine schwache Trübung, erst beim Erwärmen bildet sich ein wenn auch geringer Niederschlag, auf Zusatz von Ammoniak fällt jedoch ein basisches Salz nieder. In kaltem, alkoholischem Ammoniak ist es nur mäßig löslich (1 Thl. löst sich in 112 Thln.). Beim Erwärmen löst es sich reichlich, die Lösung bleibt jedoch beim Erkalten lange übersättigt, und die Abscheidung der Krystalle dauert tagelang. Es ist ein wenig flüchtig im Vacuum oder im Luftstrom; schweflige Säure oder Zinnchlorür scheiden Selen ab; Salzsäure und Salpetersäure wirken nur wenig ein; Schwefelsäure reagirt jedoch heftig

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 44, 112; Chem. News 57, 163; Monit. scientif. 2, 1007.

damit, unter starker Wärmeentwicklung. Die Analysen führen zu der Formel $2\text{NH}_3 \cdot \text{SeO}_2 = \text{NH}_2\text{SeO}_2\text{NH}_4$. 87,94 Proc. des Ammoniaks lassen sich jedoch durch Platinchlorid als Platinsalmiak fällen. Kocht man eine alkoholische Lösung des neutralen Salzes auf dem Wasserbade, bis Krystalle sich abzusetzen beginnen, so erhält man das *sauere Salz* $2\text{SeO}_2 \cdot 3\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)\text{H}(\text{SeO}_4)\text{NH}_4$. Dasselbe ist zerfließlich und ebenfalls löslich in Alkohol (1 Thl. in 14 Thln. bei 14°), woraus es sich in langen Prismen abscheidet. In der gleichen Form wird es auch beim Eindampfen einer wässerigen Lösung erhalten. Es ist beständiger als das neutrale Salz, wird jedoch auch durch schweflige Säure und Zinnchlorür unter Abscheidung von Selen reducirt und durch Chlor oxydirt. Säuren, auch Schwefelsäure, wirken in der Kälte nur wenig darauf ein. Durch Platinchlorid werden nur 81,6 Proc. des gesamten Ammoniaks ausgefällt.

Berthelot und Chr. Fabre ¹⁾ haben ihre ²⁾ thermischen Untersuchungen über die verschiedenen Modificationen des Tellurs, sowie diejenigen über die *Bildungswärme* des Tellurwasserstoffs ausführlicher veröffentlicht.

Desgleichen theilte Chr. Fabre ³⁾ seine ⁴⁾ thermochemischen Untersuchungen über krystallisirte Metalltelluride ausführlicher mit.

Nach W. Hempel ⁵⁾ lassen sich Salmiak und kohlensaures Ammoniak in Pulverform durch einen starken Druck zwischen hydraulischen Pressen bei 50 bis 100° in steinharte Stücke formen, wodurch das zu diesem Zwecke gewöhnlich vorgenommene Umsublimiren vermieden wird.

E. O. v. Lippmann ⁶⁾ hat einen in einem Dampfrohre einer Zuckerfabrik, in welcher das Ammoniakwasser der Verdampfungsapparate zur Speisung der Kessel benutzt wurde, gebildeten Absatz näher untersucht. Derselbe bestand aus einer harten, krystallinischen, stark nach Ammoniak riechenden Masse von der Zusammensetzung: NH_3 26,62 Proc., CO_2 53,46. org.

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 14, 93, 103. — ²⁾ JB. f. 1887, 241. — ³⁾ Ann. chim. phys. [6] 14, 119. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 242. — ⁵⁾ Ber. 1888, 897. — ⁶⁾ Chem. Centr. 1888, 708; Ausz. aus Deutsch. Zuckerindustrie 13, 522.

Subst. 0,21, SiO_2 0,20, Fe_2O_3 0,62 und H_2O 18,89 Proc. Die Substanz ist danach ein *Ammoniumcarbonat*, welche zwischen dem gewöhnlichen und dem neutralen Ammoniumcarbonat steht.

K. Thümmel¹⁾ machte einige Angaben über das *Ammoniumbromid*. Dasselbe reagirt mit Lackmuspapier stets sauer, durch Licht wird es nicht verändert und färbt sich, wenn es frei von bromsaurem Ammoniak ist, auch nicht gelb. Bei der Einwirkung von Brom auf Ammoniak bildet sich nur Stickstoff und Bromammonium, aber kein bromsaures Ammoniak. Wenn nur 0,02 Proc. an letzterem vorhanden ist, so tritt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure noch eine deutliche Gelbfärbung ein.

E. J. Maumené²⁾ will durch Einwirkung von Uebermangansäure (aus 158 g MnO_4K und 40 g SO_3) auf 141,2 g trockenes Ammoniumoxalat in wässriger Lösung ein Gas erhalten haben, das aus dem Oxyd des Ammoniaks $(\text{NH}_3)_2\text{O}$, das Er *Chydrazain* nennt, bestehen soll. Das *salzsaure Salz*, $(\text{NH}_3)_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$, desselben bildet kleine, undeutliche Kryställchen, welche sehr löslich in Wasser und auch ein wenig in Alkohol sind (100 ccm absoluter Alkohol lösen bei 9° 0,254). Mit Platinchlorid giebt es verschiedene Doppelsalze. Bei Ueberschufs von Chlorhydrat entsteht ein gelbes Salz, das sich sehr wenig von dem Platinsalmiak unterscheidet, mit überschüssigem Platinchlorid ein Salz, das reicher an Platinchlorid ist. Schwefelsäure giebt das *Sulfat* in kleinen, in Wasser löslichen Prismen, Salpetersäure schöne Krystalle, welche beim Erhitzen neben Stickoxydul auch die Verbindung $\text{NH}(\text{?})$ geben sollen.

Giacomo Campari³⁾ empfahl zur Darstellung von reinem *Stickoxydul*, ein Gemenge von 5 Thln. Zinnsalz, 10 Thln. Salzsäure von 1,21 spec. Gewicht und 0,9 Thln. Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht zu erhitzen. Nach der ersten heftigen Gasentwicklung, wobei sich nur wenig Stickoxydul bildet und die Luft aus dem Gefäße ausgetrieben wird, beginnt eine reichliche und regelmässige Entwicklung von reinem Stickoxydul. In der

¹⁾ Arch. Pharm. [3] 26, 1124. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 850. —

³⁾ Ann. chim. farm. [4] 8, 253.

Entwickelflasche bleibt ein Gemenge von Zinnchlorid und Salzsäure. Die Reaction geht nach der Gleichung $2\text{HNO}_3 + 4\text{SnCl}_2 + 8\text{HCl} = 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{SnCl}_4 + \text{N}_2\text{O}$. Es ist nothwendig, die oben angegebenen Mischungsverhältnisse genau einzuhalten, da die Entwicklung sonst unregelmässig wird und unter Umständen von einer Explosion begleitet sein kann.

Nach St. Cooke¹⁾ erleidet *Stickoxyd* bei langer Berührung mit Wasser eine Veränderung. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Platin findet allmähliche, wenn auch langsame Contraction statt (sie beträgt in den ersten vier Wochen ca. 50 mm per Woche). Die gesammte Contraction beträgt zuletzt 90 Proc. des angewandten Gases. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Stickstoff, neben einer kleinen Menge von Stickoxydul. Das Wasser ist sauer und enthält salpetrige Säure. Ist kein Platin in der Röhre, so ist die Einwirkung langsamer, erst in neun Monaten ist dieselbe vollständig, das Stickoxyd ist ganz verschwunden und der etwa 10 bis 20 Proc. des ursprünglichen Gases betragende Rückstand besteht aus Stickstoff und Stickoxydul. Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Einwirkung beträchtlich. In einer zugeschmolzenen Röhre betrug beim zweistündigen Erhitzen auf 100° die eingetretene Contraction schon 20 Proc. Bekanntlich wirkt auch Kalilauge nach und nach, wenn auch sehr langsam, auf Stickoxyd ein; auch hier lässt sich durch gleichzeitige Gegenwart von Platin die Wirkung wesentlich beschleunigen.

A. Genth²⁾ hat das durch Einwirkung von *Salpetersäure* (1,4 spec. Gewicht) auf *arsenige Säure* entstehende Gas in einem auf 0° abgekühlten Cylinder verdichtet. Bei der Destillation des erhaltenen blaugrünen Productes mittelst Wasser von 30° condensirte sich in einem damit verbundenen Cylinder, der auf + 15° abgekühlt war, eine grünliche Flüssigkeit von *Untersalpetersäure*, in einem weiteren, in einer Eis-Kochsalzmischung stehenden Cylinder, eine blaue Flüssigkeit von fast reiner *salpetriger Säure*. Bei der Rectification dieser blauen Flüssigkeit fing dieselbe stofsweise zu sieden an, es trat Stickoxydgas auf und es blieb Unter-

¹⁾ Chem. News 58, 155. — ²⁾ Ann. Chem. 245, 96.

Salpetersäure als Rückstand. Die salpetrige Säure existirt somit, wie bereits Luck¹⁾ beobachtet hat, nur im flüssigen Zustande, der Dampf besteht dagegen aus einem Gemenge von N_2O_4 und NO . Das specifische Gewicht des flüssigen Salpetrigsäureanhydrids wurde mittelst einer Westphal'schen Wage bestimmt, bei -8° 1,4640, -4° zu 1,4555, -1° zu 1,4510, $\pm 0^\circ$ zu 1,4490, $+1^\circ$ zu 1,4485, $+2^\circ$ zu 1,4470. Bei $3,5^\circ$ fing die Flüssigkeit zu siedeten.

Das durch Erhitzen von Bleinitrat erhaltene gemischte Salpetersäure-Salpetrigsäureanhydrid (Untersalpetersäure) siedet instant bei $+26^\circ$; spec. Gewicht bei -5° 1,5035, -2° 1,5020, 0° 1,4935, $+5^\circ$ 1,4880, $+10^\circ$ 1,4770, $+15^\circ$ 1,4740. Seine Versuche, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf flüssige Untersalpetersäure neben Nitrosylchlorid, $NOCl$, auch zu dem Nitrylchlorid, NO_2Cl , zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat. Bei -18° verläuft die Reaction sehr heftig und darf deshalb Untersalpetersäure nur langsam in kleinen Tropfen zugegeben werden. Das erhaltene rothe Einwirkungsproduct destillirte constant bei $+2^\circ$ über und besaß das specifische Gewicht und alle Eigenschaften des Nitrosylchlorids. Die Existenz des Nitrylchlorids ist danach nicht sehr wahrscheinlich.

B. Setlick²⁾ hat die verschiedenen Methoden zur Darstellung des Stickstoffperoxyds verglichen. Beim Erhitzen von Calciumnitrat, Bleinitrat, Reduction von Salpetersäure mittelst Zinn etc. erhielt Er 60 bis 70 Proc. der theoretischen Ausbeute. Bessere Resultate erzielte Er bei der directen Oxydation von Stickoxyd mit reinem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft. Die Darstellung des Stickoxyds geschah aus Salpetersäure und Zinn. Das Gas wurde zunächst in ein mit Eis gekühltes Gefäß geleitet, worin sich der grösste Theil des Wasserdampfes condensirte, und gelangte dann nach einem zweiten Gefäße, wo es mit Sauerstoff resp. mit Luft zusammenkam. Das folgende Gefäß diente zur Aufnahme des gebildeten Stickstoffperoxyds, das sich in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz verdichtet, während

¹⁾ JB. f. 1869, 183; vgl. auch Hasenbach, JB. f. 1871, 237. — ²⁾ Chem. centr. 1888, 461; Ausz. aus Listy chem. 11, 241.

das uncondensirt bleibende Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbirt wird. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von Luft 138,6 g (davon 18 g condensirt, der Rest in Schwefelsäure gelöst) statt 156,8 g und bei reinem Sauerstoff 92,8 g (davon 74 g condensirt) statt 102 g Stickstoffperoxyd, N_2O_4 .

Alex. Veith¹⁾ hat zur Bestimmung des Verhältnisses, nach welchem sich *Stickstoff und Sauerstoff* bei Knallgasexplosionen verbinden, wiederholt Knallgas in derselben Luftmenge verbrannt, bis ein ansehnliches Volumen derselben verschwunden war. Aus der Größe dieses Volumens und aus der gasanalytisch ermittelten Zusammensetzung des Rückstandes ergab sich, daß ziemlich genau 1 Vol. Stickstoff mit 2 Vol. Sauerstoff sich vereinigt hatten, somit *Stickstoffperoxyd* entstanden war. Die Menge des entstandenen Stickstoffperoxyds ist bei constantem Druck der verbrannten Knallgasmenge direct proportional. Mit steigendem Druck wächst die Menge des oxydirten Stickstoffs bis zu etwa 300 mm, darüber hinaus scheint sie constant zu bleiben.

L. Gattermann²⁾ hat den *Chlorstickstoff*³⁾ näher untersucht, welchen Er in dem Apparate von V. Meyer⁴⁾ in der bekannten Weise durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak darstellte. Vor den Folgen einer Explosion schützte Er sich dadurch, daß Er die Operation unter einem mit Thüren versehenen Glaskasten vornahm. Die Hände schützte Er durch derbe Lederhandschuhe, die Augen durch eine Brille aus starkem Glas. Schon die Entstehung des Chlorstickstoffs ist, in der Nähe betrachtet, ein interessanter Vorgang. Zuerst wird die Salmiaklösung in den mit Chlor gefüllten Kolben langsam hineingesaugt. Erst wenn die Hälfte des Chlors bereits verschluckt ist, beginnt in der durch Capillarität hochgezogenen Schicht eine sichtbare

¹⁾ Ber. (Ausz.) 1888, 695. Mittheil. aus dem chem. Institut d. k. ungar. Universität Budapest. — ²⁾ Ber. 1888, 751. — ³⁾ Vgl. Dulong, Schweigger, Ann. 8, 302; Porret, Wilson und Kirk, Gilb. Ann. 47, 56, 69; Darg daselbst, S. 51; Serullas, Ann. phys. [1] 17, 304; Milton, JB. Berzel 11, 210; Bineau, Ann. chim. phys. [3] 15, 82; Gladstone, JB. f. 1854, 67; Sainte Claire Deville und Hautefeuille, JB. f. 1869, 130. — ⁴⁾ Darg Bericht, S. 457.

Reaction. Dieselbe geräth in lebhafte Bewegung, indem in ihr fortwährend kleine Oeltröpfchen herabfallen, die dann als dünne Haut auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmen. Mit dem Steigen des Niveaus trennt sich diese mehr und mehr und schliesslich hat sie sich zu einer Anzahl dicker gelber Oeltropfen zusammengezogen. Die schwersten fallen dann hinab, zersetzen sich ein wenig und werden durch die sich entwickelnden Stickstoffblasen wieder nach oben geführt, so dass ein fortwährendes Auf- und Absteigen stattfindet. Vergrößern sich die Tropfen nicht mehr, so lässt man dieselben durch Schütteln in eine untergestellte Bleischale fallen, hebt diese vorsichtig heraus und gießt den Chlorstickstoff mit Hülfe eines Trichters in einen dünnwandigen Scheidetrichter. Die Salmiaklösung wird dann mit einer Pipette abgehoben, und der zurückbleibende Chlorstickstoff chlorfrei gewaschen sowie aus dem Scheidetrichter in ein dünnwandiges mit Ausguss versehenes Gefäß hineingelassen, mit einem Körnchen Chlorcalcium getrocknet und in das eigentliche Wägeröhrchen, ein cylindrisches, mit einem Stöpsel lose verschlossenes Gefäß von ca. 1 cem Inhalt, gebracht. Die Analyse wird derart ausgeführt, dass man das geöffnete Gläschen sammt Stöpsel in ein Kölbchen unter Wasser bringt und durch einen Tropftrichter ca. 20 cem starke Ammoniakflüssigkeit hinzutreten lässt. In dem entstandenen Chlorammonium wird dann das Chlor ermittelt. Es ergab sich hierbei, dass der durch Chlor auf Salmiak entstehende Chlorstickstoff kein einheitlicher Körper, sondern ein mit den Umständen wechselndes Gemisch mehrerer verschieden hoch chlorirter Ammoniake ist. Lässt man jedoch auf den gewaschenen Chlorstickstoff im Scheidetrichter noch mehr Chlor einwirken, so gelingt es leicht, den reinen *Perchlorstickstoff*, NCl_3 , zu erhalten. Aus Seinen Versuchen geht hervor, dass das directe Sonnenlicht oder Magnesiumfeuer die Explosion des Chlorstickstoffs veranlassen kann. Bezüglich der Einwirkung der Wärme hat Er beobachtet, dass bei 90° noch keine Veränderung stattfand, dass dagegen bei 95° plötzliche und heftige Explosion eintrat. Die Explosion des Chlorstickstoffs scheint besonders stark nach unten zu wirken, wenigstens war das Drahtnetz, auf welchem der die Substanz enthaltende Apparat

stand, glatt in Form eines Kreises durchschlagen, während das Thermometer in seinen oberen Theilen nicht zertrümmert wurde.

J. W. Mallet¹⁾ erinnerte an eine von ihm beobachtete Explosion von Jodstickstoff, welche unzweifelhaft auch durch den Einfluß des Lichtes hervorgerufen war.

L. Münzing²⁾ hat Seine krystallographischen Untersuchungen des imidosulfosauren Ammoniums und Kaliums, der Amidosulfonsäure und ihres Kaliumsalzes, des basisch imidosulfosauren Kaliums, des nitrilosulfosauren Kaliums und Kalium-Natriumdoppelsalzes, des trisulfoxyazosauren Kaliums ausführlicher mitgetheilt.

A. Mente³⁾ hat eine grössere Untersuchung über einige Amide des Phosphors und Schwefels ausgeführt. Von den zur Darstellung der Amide organischer Säuren gebräuchlichen Methoden eignet sich nur die Zersetzung der Säurechloride durch Ammoniak zur Gewinnung anorganischer Säureamide. Da aber das Manipuliren mit Ammoniak mancherlei Unzuträglichkeiten mit sich bringt und complicirte Apparate erfordert, so bediente Er sich des carbaminsauren Ammoniums, das Er durch Einleiten von gut getrocknetem Ammoniak- und Kohlensäuregas durch weite Röhren in absoluten Alkohol, der mit Eis gekühlt ist, darstellt und das nach scharfem Absaugen und Waschen mit Aether und Trocknen im Schwefelsäureexsiccator in Form eines mehlfeinen, sandig streubaren Pulvers erhalten werden kann. Um dasselbe bei möglichst vollkommenem Abschlufs der Luftfeuchtigkeit in das Säurechlorid einzutragen, wird es in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen gefüllt, das mit einem durchbohrten, eine 2 mm weite und 10 cm lange Röhre aufnehmenden Kork verschlossen ist. Auf das Röhrchen steckt man eine grössere Korkscheibe, welche bei Einführung desselben in die Säurechloridflasche die Mündung der letzteren zudeckt und lose verschließt. Durch Klopfen auf den Boden des umgekehrten Carbamat-Kölbchens fällt jedesmal eine Portion des Salzes durch das

¹⁾ Ann. Chem. J. 10, 332. — ²⁾ Zeitschr. Kryst. 14, 62, 531. — ³⁾ Vgl. Raschig. JB. f. 1887, 409 ff. — ⁴⁾ Ann. Chem. 248, 232 bis 260.

Röhrchen in das Säurechlorid, das momentan entweichende Kohlendioxyd hebt die Korkscheibe ein wenig, worauf sofort wieder der dichte Verschluss hergestellt ist. Durch mehr oder minder starkes Klopfen hat man die einzutragenden Portionen von Carbamat ganz in seiner Gewalt. *Einwirkung von Ammonium-carbamat auf Phosphoroxychlorid.* Bei dieser Reaction von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid wollte H. Schiff¹⁾ ein Phosphorsäuretriamid erhalten haben, was von Gladstone²⁾ bestritten wurde. Dessen Versuche ergeben haben, daß das Phosphorsäuretriamid eben so wenig durch Einwirkung von Carbamat, wie durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid entsteht, nach diesem Verfahren überhaupt nicht entstehen kann. 10 g Phosphoroxychlorid wurden in ein kleines Kölbchen gebracht, mit Eiswasser gekühlt und 16 g carbaminsaures Ammon eingetragen. Die Reaction war bei der niederen Temperatur sehr schwach; noch ehe die Hälfte des Carbamats eingewirkt hatte, bildete sich ein fester Kuchen, auf welchen das letztere nicht mehr einwirkte. Wurde derselbe mit dem Glasstabe losgebrochen und mit dem Carbamat innig zerrieben, so erwärmte sich die Masse wieder, weshalb abgekühlt wurde. Schließlich vollendete sich die Reaction bei Zimmertemperatur ganz ruhig. Der Inhalt des Kölbchens wurde hierauf fein zerrieben und mit aufgesetztem weitem Glasrohr und Chlorealciumverschluss im Wasserbade drei Stunden lang auf 80° erwärmt, um das überschüssige Carbamat zu vertreiben. Das Reactionsproduct roch noch schwach nach Ammoniak; es war ein weißes, stäubendes Pulver, welches sich in Wasser vollständig und leicht löste, somit nicht das unlösliche Phosphortriamid sein konnte. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid bei 100° entsteht allerdings eine in Wasser lösliche Substanz, aber auch diese ist nicht das Amid, sondern eine der Gladstone'schen Säuren, welche Er im Gegensatz der Gladstone'schen Anschauung als *Imidophosphorsäuren* trachtet; z. B. die Pyrophosphaminsäure als *Imidodiphosphorsäure*, $(\text{HO})\text{OP} < \overset{\text{O}}{\text{NH}} > \text{PO}(\text{OH})$, die Pyrophosphordiaminsäure als

1) JB. f. 1857, 98. — 2) JB. f. 1864, 149, 150, Anmerk.

Diimidodiphosphorsäure, $(\text{HO})\text{OP} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{PO}(\text{OH})$, die Pyrophosphortriaminsäure als *Diimidodiphosphormonaminsäure*, $\text{HO}-\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{PO}-\text{NH}_2$. Die *Imidodiphosphorsäure* kann man am besten mittelst ihres schwer löslichen Eisenoxydsalzes rein erhalten. Man versetzt das direct bei der Einwirkung des Carbamats auf Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Product mit salzsaurem Wasser und fällt mit Eisenchlorid oder Chlorbaryum, wobei das Salz $(\text{P}_2\text{O}_5\text{NH})\text{Ba}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sich abscheidet. Die Imidodiphosphorsäure ist danach zweibasisch, ein basisches Salz $(\text{P}_2\text{O}_5\text{N})_2\text{Ba}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wird aus einer ammoniakalischen Lösung gefällt. *Diimidodiphosphorsäure* entsteht nach Ihm durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Carbat bei gewöhnlicher Temperatur und nachheriges Erwärmen mit einem Ueberschuß von Carbat auf 100° . Besonders rein erhält man diese Verbindung, wenn man das Phosphoroxychlorid mit Benzol verdünnt und langsam zu dem überschüssigen Carbat hinzufügt. Das *Baryumsalz*, $\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})_2\text{Ba}$, ist nur als normales Salz bekannt, ein *basisches Salz* läßt sich auch mit Barytwasser oder ammoniakalischem Chlorbaryum nicht erhalten, welches zeigt, daß im Gegensatz zu der erstgenannten Säure der Imidwasserstoff schwer durch Metalle ersetzbar ist. Ein schwer lösliches *basisches Natriumsalz*, $\text{P}_2\text{O}_4(\text{NH})\text{NNa}(\text{ONa})_2$, bildet sich übrigens beim Kochen der Säure mit Natronlauge. *Diimidodiphosphormonaminsäure* läßt sich nach der Carbatmethode nicht erhalten, sie entsteht nach Gladstone durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak bei 100° . Beim Kochen mit Natronlauge spaltet die Säure genau ein Drittel ihres Stickstoffs als Ammoniak ab. Silbernitrat liefert in neutraler Lösung das Salz $\text{P}_2\text{O}_7\text{NH}_2(\text{NH})\text{OAg}$, in ammoniakalischer $\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_2)(\text{NH})(\text{NAg})\text{OAg}$. Die freie Säure röthet Lackmus nicht oder nur äußerst schwach, gegen Ammoniakwasser verhält sie sich wie eine einbasische Säure. Diese Säure ist die Substanz, welche Schiff (l. c.) als *Phosphortriamid* bezeichnet hatte. *Nitrilotrimetaphosphorsäure*, $\text{NP}_3\text{O}_7(\text{OH})_3$, bildet sich beim Erhitzen des zur Darstellung der Imidodiphosphorsäure dienenden

Reactionsproductes auf 290 bis 300°. Unter Entweichen von Ammoniak hinterbleibt ein weiches, staubendes, weißes Pulver, aus dem sich mit Wasser nur Chlorammonium ausziehen läßt, während ein etwas gelblich gefärbtes, amorphes Pulver zurückbleibt, das noch viel Chlor enthält. Durch Auflösen in warmem Ammoniak und Versetzen der Lösung mit Salpetersäure oder Salzsäure zur stark sauren Reaction entsteht ein geringer, weißer Niederschlag, während die Nitrilotrimetaphosphorsäure in Lösung bleibt. Diese Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen Niederschläge, die zum Theil als dickliches Oel ausfallen. *Baryumnitrilotrimetaphosphat*, $\text{NP}_3\text{O}_7\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist ein weißes Pulver, in verdünnten und concentrirten Säuren unlöslich. Die Constitution dieser Säure entspricht der von Lindbom¹⁾ für die Trimetaphosphorsäure aufgestellten. Das sich als außerordentlich fest gebunden erweisende Stickstoffatom ist unzweifelhaft mit allen drei Phosphoratomten verknüpft, und ebenso spricht auch die Aehnlichkeit, besonders der öligen Salze für ein Derivat der von Rose²⁾ untersuchten Modification der Metaphosphorsäure. *Calciumnitrilotrimetaphosphat*, $\text{NP}_3\text{O}_7\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist dem Baryumsalz sehr ähnlich, set sich jedoch bei längerem Kochen in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure. *Aluminiumnitrilotrimetaphosphat* bildet sich auf Zusatz von Aluminiumsulfat zur freien Säure als äußerst voluminöser Niederschlag. *Ferrinitrilotrimetaphosphat* ist ein gelbweißer Niederschlag, in Säuren, auch concentrirten, ganz unlöslich. In Behandlung mit Zinkstückchen und Schwefelsäure tritt vollständige Lösung ein, indem sich das leicht lösliche *Ferrosalz* bildet. *Mangalnitrilotrimetaphosphat* ist ein dunkelgrüner, flockiger Niederschlag, der bei längerem Stehen zu einer schweren, öligen Masse zusammenfließt. Das *Kobaltsalz*, $\text{NP}_3\text{O}_7\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist eine blutrothe, vollständig flüssige Masse, die sich spurenweise in Wasser löst und dieses dadurch schwach röthet. Das *Nickelsalz*, $\text{NP}_3\text{O}_7\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist eine flockige, apfelgrüne Masse, welche beim Schütteln zu terpentinartigen Brei zusammenfließt. Das *Kupfersalz* entwechelnde Mengen Krystallwasser. Beim Füllen entsteht zu-

¹⁾ JB. f. 1875, 178. — ²⁾ JB. f. 1847 u. 1848, 358.

Analect. f. Chem. u. s. w. für 1868.

nächst eine blaue, harzige Masse, die über Schwefelsäure zu einem hellgrünen Pulver verwittert, das bei 110° schmutziggrau und beim Erhitzen im Röhrchen, unter Verlust des Restes des Wassers, fast weiß wird. Das *Mangansalz*, $\text{NP}_3\text{O}_7\text{Mn}\cdot\text{H}_2\text{O}$, fällt als gelbroth gefärbte Flüssigkeit, die im Exsiccator zu einem ebenso gefärbten Glase eintrocknet. Das *Magnesiumsalz*, $\text{NP}_3\text{O}_7\text{Mg}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ist das am leichtesten darstellbare von den Salzen mit ölicher Consistenz. Das *Zinksalz* wird nur in ganz schwach sauren Lösungen als ölige Masse gefällt. Das *Cadmiumsalz* verhält sich ebenso, nur wird es pulverförmig gefällt. Das *Mercurosalz*, $\text{NP}_3\text{O}_7\text{Hg}_2$, ist ein blendend weißes Pulver, das am Licht dunkler wird; das *Bleisalz*, ein weißes, in Ammoniak und verdünnten Säuren unlösliches Pulver. Die freie *Nitrilotrimetaphosphorsäure* läßt sich nicht isoliren, die wässerige Lösung bildet beim Eindampfen einen nicht krystallisirbaren Syrup. — In analoger Weise hat Er versucht, durch *Einwirkung von Ammoniumcarbamat auf Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid und Schwefelsäuremonochlorhydrin* zu Amiden des Schwefels zu gelangen, ohne jedoch, da die Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Salmiak sehr schwierig ist, und die entstandenen Amide sehr leicht verseifbar sind, zu einem Erfolg zu gelangen. Durch Einwirkung von Carbamat auf Thionylchlorid nimmt, so lange letzteres noch im Ueberschufs ist, die Masse eine rothe Farbe an, während gleichgefärbte Dämpfe in Masse entweichen; nachdem alles Carbamat hinzugefügt ist, hat die Masse sich gelb gefärbt und wird beim gelinden Erwärmen weiß. Das Endproduct hat genau alle Eigenschaften, wie das von Michaelis¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionylchlorid erhaltene. Bei der Einwirkung von Carbamat auf Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid und Schwefelsäuremonochlorhydrin erhält man in allen drei Fällen *Ammoniumimidosulfonat*, $\text{NH}(\text{SO}_2\text{ONH}_2)_2$. Die Bildung dieses Körpers aus dem *Schwefelsäurechlorhydrin* erklärt sich ziemlich einfach; schon weniger einfach ist der Proceß der Bildung aus dem *Pyrosulfurylchlorid*. Am einfachsten erklärt man sich das Entstehen aus der Annahme, dafs zunächst ein

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1870, 460.

Imidosulfurylamid sich bildet, welches mit Wasser zu dem Ammoniumsalz der Imidosulfonsäure verseift wird. Die Richtigkeit dieser Annahme hat Er durch die Darstellung des Imidosulfurylamids bewiesen. Bringt man zu 10 g Pyrosulfurylchlorid, sich in einem kleinen Kölbchen in einer Kältemischung heilen, 8 g Carbamat in so kleinen Portionen, daß das Eintragen zwei Stunden dauert, verrührt dann die Masse mittelst des Glasstabes möglichst fein, läßt nun bei Zimmertemperatur den Apparat mit aufgesetztem, langem Glasrohr ruhen, bis die Reaction vollendet ist und erhitzt schließlich noch 12 Stunden auf 60°, so erhält man ein weißes Pulver, das man mit beigemengtem Salmiak durch Behandeln mit Alkohol, der Ammoniak gesättigt ist und der das Imidoamid fast nicht, Chlorammonium dagegen in ziemlich beträchtlicher Menge trennt. Nachdem durch wiederholte Behandlung der Chlorammoniumgehalt auf wenige Procente heruntergegangen ist, wird das von Alkohol abgepresste Pulver in ganz wenig Ammoniakwasser gelöst und in Eis gestellt, worauf sich schöne, glänzende Krystalle, aus feinen, oft parallelen Lamellen bestehend, absetzen. Wenn aber die Lösung sich etwas erwärmt hatte, erschienen plötzlich zerbrochenen Krystalle des Ammoniumimidosulfonats. Die Krystalle des Imidosulfurylamids verlieren ihren Glanz an trockener Luft. Im Schmelzröhrchen gehen sie ein weißes, bei stärkerem Erhitzen ein gelbes Sublimat. Mit Ammoniakwasser erwärmt, geht das Imidoamid vollständig in imidosulfonsaures Ammon, beim Erhitzen in concentrirter Salzsäure vollständig in Ammoniumsulfat über. Die Entstehung des imidosulfonsauren Ammons aus dem Sulfurylchlorid erklärt man ebenfalls am besten durch die primäre Bildung von Imidosulfurylamid. Das von Regnault¹⁾ bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Sulfurylchlorid erhaltene Sulfamid konnte Er mittelst Ammoniumcarbamat nur in zwei Proben erhalten, ohne jedoch die Bedingungen näher angeben zu können. Das Sulfamid ist äußerst leicht in Wasser löslich, es krystallisirt in verfilzten, nadelförmigen Krystallen von schönem

¹⁾ J. pr. Chem. [1] 18, 98.

Seideglanz, zersetzt sich oberhalb 200° ohne zu schmelzen. Bildung eines weissen oder gelben Beschlages. Bezüglich Krystallform des *Ammoniumimidosulfonats* bestätigte Er eine optische Untersuchung die von Raschig und Münn angegebene monosymmetrische Form der Krystalle. Die T wurde zu 1,965 gefunden.

L. Ouvrard ²⁾ hat die Einwirkung von schmelzenden *Alkaliphosphaten* ³⁾ auf alkalische Erden näher untersucht. Zu d Zwecke löst man das Oxyd oder das Salz der alkalischen in dem entsprechenden Alkaliphosphat, das entweder mit Kalium resp. -natrium versetzt ist oder nicht, hält die Masse Zeit im Schmelzen, läßt langsam erkalten und zieht die geschzene Masse mit Wasser aus. *Baryt* löst sich leicht in *metapyrophosphorsaurem Kalium* und bildet orthorhombische Pr von *Baryumpyrophosphat*. Ein Zusatz von Chlorkalium d so lange nichts an diesem Resultat, als die Menge des Phos über 5 Proc. des Gesamtgewichtes ausmacht; bei weniger man ein Gemenge mit einem Chlorophosphat. Danach ist das Resultat leicht zu beurtheilen, das man mit Chlorba erhalten wird. Unterhalb einer gewissen Grenze entsteht das Pyrophosphat, darüber ein Gemenge mit einem Chlorophos Phosphorsaurer Baryt wirkt wie reiner Baryt. Schwefels Baryt löst sich auch in dem Alkaliphosphat und giebt Ba phosphat, wenn die Menge des Sulfats unterhalb einer gew Grenze bleibt; darüber löst es sich einfach auf und scheidet als krystallisirter Schwerspath aus. Das Kaliumorthopho liefert mit Baryt oder Chlorbaryum oder phosphorsaurem d das *Doppelsalz* $BaKPO_4$ in durchsichtigen, dendritischen stallen. Meta- und pyrophosphorsaures Natron geben ent das Salz $Ba_4P_2O_7$, oder, wenn die Menge des Baryts beträchtl war, das *Baryumorthophosphat* $Ba_3(PO_4)_2$. Dieses bis jetzt nicht krystallisirt zu erhalten gewesene Phosphat bildet g durchsichtige, anscheinend quadratische Blättchen vom

¹⁾ JB. f. 1887, 411. — ²⁾ Compt. rend. 106, 1599. — ³⁾ Vgl. W roth, JB. f. 1883, 318; daselbst auch die ältere Literatur.

Gewicht 4,1 bei 16°. Sie sind sehr löslich in verdünnten Säuren und werden auch von kochendem Wasser etwas verändert und undurchsichtig. Der Zusatz einer gewissen Menge Kochsalz begünstigt die Krystallisation, bei zu viel Chlornatrium erhält man ein Gemenge von Tribaryumphosphat und Chlorophosphat. Das Baryumsulfat wird durch phosphorsaures Natron nicht zersetzt. Trinatriumphosphat gab nur das Salz $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3$. Mit Kalk, seinem Phosphat oder Sulfat, erhält man aus meta- oder pyrophosphorsaurem Kali nur das *Doppelsalz* $\text{CaK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in grossen, durchsichtigen, hexagonalen Blättchen vom spec. Gewicht 2,7. Der Zusatz von Chlorkalium ändert nichts in der Zusammensetzung des erhaltenen Productes, wenn man Kalk oder sein Sulfat anwendet. Mit Calciumphosphat kann man auf diese Weise Apatit erhalten. Trikaliumphosphat giebt mit Kalk das dem Baryumsalz correspondirende, isomorphe Salz CaKPO_4 . Natriummetaphosphat gab mit Kalk, je nach der Menge des angewandten Oxydes, zwei verschiedene Salze: das schon von Wallroth¹⁾ unter denselben Bedingungen dargestellte, $10\text{CaO} \cdot 8\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{P}_2\text{O}_5$, in klinorhombischen Prismen und das von Ditte²⁾ durch Einwirkung von Chlornatrium auf Calciumphosphat erhaltene Salz CaNaPO_4 in feinen, durchsichtigen, sechsseitigen Rosetten. Pyro- und Orthonatriumphosphat geben auf dieselbe Weise den Körper $3\text{CaO} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ in feinen, durchsichtigen, klinorhombischen Nadeln, und das *Doppelposphat* CaNaPO_4 . Die Anwendung des Kochsalzes gestattet, grössere Krystalle zu erhalten, ein zu grosser Ueberschuss desselben veranlasst jedoch die Bildung von Chlorophosphaten. Meta- oder pyrophosphorsaures Kalium giebt mit Strontian oder dessen Phosphat oder Sulfat das *Doppelsalz* $\text{SrK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ von derselben Form wie das Calciumsalz. Das orthophosphorsaure Kalium liefert das *Doppelsalz* SrKPO_4 , dem Baryum- und Calciumsalz entsprechend. Natriummeta- und -pyrophosphat geben der Reihe nach zuerst *Strontiumpyrophosphat*, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, in kleinen, orthorhombischen Prismen, dann *Strontiumnatriumphosphat*, $\text{SrNaP}_7\text{O}_{14}$, durchaus dem Calcium- und Baryum-

¹⁾ JB. f. 1883, 318. — ²⁾ JB. f. 1883, 1867.

salz gleichend. Auch Strontiumsulfat wird durch Natriumphosphat zersetzt unter Bildung der vorhergehenden Salze. Natriumorthophosphat liefert ausschließlich das *Doppelsalz* SrNaPO_4 .

Derselbe¹⁾ hat einige neue *Doppelphosphate von Metallen der Magnesingruppe*, nach der bei der Einwirkung der Alkaliphosphate auf die alkalischen Erden angegebenen Weise (siehe S. 516 f.) dargestellt. *Kaliummetaphosphat* giebt mit *Magnesia* große, schiefrhombische Prismen von nahezu 100° , und der Zusammensetzung MgKP_3O_9 , welche dem von Fleitmann und Henneberg²⁾ auf nassem Wege erhaltenen Natrium-Calciummetaphosphat entsprachen. Dieselben lösen sich leicht in verdünnten Säuren, ihre Dichte ist 2,4 bei 20° . Es ist das einzige Metaphosphat, welches Er bei Seinen Versuchen erhalten hat. Pyro- und orthophosphorsaures Kalium geben mit *Magnesia* das dreibasische, schon von Grandeau³⁾ erhaltene *Phosphat* MgKPO_4 in orthorhombischen Prismen. Amorphes Magnesiumphosphat giebt dieselben Producte wie *Magnesia* allein. Ein Zusatz von Chlorkalium führt, wie bei den Erdalkaliphosphaten, schliesslich zur Bildung von *Magnesiumchlorophosphat*. Natriummetaphosphat giebt je nach der Temperatur verschiedene Producte; bei niedriger das *Pyrophosphat* $10\text{MgO} \cdot 8\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{P}_2\text{O}_5$, bei höherer das *Orthophosphat* $\text{Mg}_2\text{Na}_4(\text{PO}_4)_4$ in dendritischen, rechtwinkelig an einander gereihten und dabei wahrscheinlich quadratischen Krystallen. Natriumpyrophosphat giebt das letztere Salz, Natriumorthophosphat das Salz $3\text{MgO} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ in dendritischen Krystallen. Die *Oxyde des Zinks und Cadmiums* geben mit dem *Kaliummetaphosphat* die *Pyrophosphate* $\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{CdO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ in zerbrochenen, stark gefleckten Krystallen. Kaliumpyro- und -orthophosphat liefern die *Orthophosphate* $2\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $2\text{CdO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ in schiefrhombischen, in Säuren leicht löslichen Prismen. Die dreibasischen Phosphate bilden dieselben Producte, auch die Anwendung von Chloralkalimetallen ändert nichts in diesen Resultaten. Mit *Natriummetaphosphat* werden nach vorliegenden Angaben verschiedene Resultate erhalten.

¹⁾ Compt. rend. 106, 1729. — ²⁾ JB. f. 1847 u. 1848, 357. — ³⁾ JB. f. 1856, 353.

nach Wallroth¹⁾ das Salz $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, nach Scheffer²⁾ dagegen $2\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Nach Ihm lassen sich die beiden Producte bei wechselnden Mengen Zinkoxyd gewinnen. Man kann sogar ein intermediäres Product zwischen den beiden erhalten. Natriumpyro- und -orthophosphat geben mit Zinkoxyd die beiden Salze $\text{ZnO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $2\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, das erstere in würfelförmigen Krystallen, das letztere in rhombischen Prismen. Manganphosphat giebt mit den Phosphaten des Kaliums die analogen Producte wie Zink und Cadmium, d. h. die Phosphate $\text{MnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $2\text{MnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, beide in schiefrhombischen Prismen. Nur in der Einwirkung einer Mischung von Alkalichlorid und -phosphat auf das dreibasische Manganphosphat unterscheiden sich die erhaltenen Producte, indem sich ein Chlorophosphat bildet, wenn die Menge des Alkaliphosphates unter eine gewisse Grenze sinkt. Mit den Natriumphosphaten erhält man das Salz $\text{MnO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ in rothen, stark gestreiften Prismen und die den Zinksalzen entsprechenden Verbindungen: $\text{MnO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $2\text{MnO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Kobalt und Nickel liefern ebenfalls in Zusammensetzung und Krystallform ganz identische Phosphate. Mit Kaliummetaphosphat entstehen die Salze $3\text{CoO} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ und $3\text{NiO} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, in schiefrhombischen Prismen. Kaliumpyro- und -orthophosphat geben $2\text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $2\text{NiO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ in orthorhombischen Prismen. Alle diese Doppelsalze sind leicht löslich in Säuren. Chlorkalium begünstigt die Krystallisation, ohne jedoch die Natur der Producte zu modificiren. Es entstehen hier ebensowenig, wie beim Zink und Cadmium, Chlorophosphate. Natriummetaphosphat giebt die Salze $10\text{CoO} \cdot 8\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{P}_2\text{O}_5$, dichroistische, violett- und rosaroth Prismen, und $10\text{NiO} \cdot 8\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{P}_2\text{O}_5$, isomorph mit dem Kobaltsalz. Mit einem Ueberschuss von Oxyd erhält man den Körper $2\text{CoO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ in mit dem Zinksalz isomorphen Krystallen. Natriumpyro- und -orthophosphat geben die analogen Producte wie beim Zink, Cadmium und Mangan. Ein Zusatz von Chlornatrium bewirkt stets die Bildung des Phosphats $2\text{CoO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

¹⁾ JB. f. 1883, 318. — ²⁾ JB. f. 1887, 259.

P. Hautefeuille und J. Margottet¹⁾ haben der von ihnen früher dargestellten Verbindung von Phosphorsäure mit Kiesäure analog zusammengesetzte Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxyd und Thonerde dargestellt. Bei 100° löst die basische Phosphorsäure etwa 15 Proc. Eisenoxyd und 8 Proc. Thonerde auf. Erhält man diese Lösungen einige Zeit auf dieser Temperatur, so scheiden sich nach zwei bis drei Stunden ausgebildete Krystalle aus, die auf porösem Porcellan von ihrer Mutterlauge befreit werden. Die mit dem Eisenoxyd erhaltenen Krystalle bilden schwach rosaroth gefärbte, rhombische Tafeln von einem schiefrrhombischen Prisma sich ableitend, von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die entsprechende Thonerdeverbindung, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bildet farblose, prismatische Krystalle. Werden die Lösungen rasch auf 150 bis 200° erhitzt und auf dieser Temperatur erhalten, so scheiden sich weniger ärmere Verbindungen, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in rechtwinkligen, perlmutterglänzenden Blättchen, beziehungsweise $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in langen, doppelbrechenden Nadeln ab. Wassertreie Phosphate entstehen, wenn die Phosphorsäurelösungen über 200° erhitzt werden, und zwar in verschiedenen Formen, je nach der Temperatur. Zwischen 200 und 250° bildet das Eisensalz, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, rhombische, kurze Prismen; von 250° bis zur beginnenden Rothgluth werden trikline Krystalle erhalten, bei Rothgluth endlich krystallisirt es in langen, schiefrrhombischen Prismen. Alle diese verschiedenen Verbindungen werden von Wasser nicht angegriffen. Das Thonerdephosphat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, erscheint über 200° in Tetraëdern mit gekrümmten Kanten, oberhalb 250° gehen sie in reguläre Octaëder mit Würfelflächen über und bei der Rothgluth erhält man nur Würfel. Auch diese Krystalle werden nicht von Wasser angegriffen.

J. Giglioli²⁾ hat den *Phosphorit* vom Cap Santa Maria Leuca analysirt mit folgendem Resultat:

¹⁾ Compt. rend. 106, 135; J. pr. Chem. [2] 37, 111 (Ausz.). — 2) f. 1883, 321; f. 1887, 451. — ²⁾ Staz. speriment. agrar. ital. 14, 24; Centr. 1888, 632 (Ausz.).

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaCO_3	CaSO_4	Fe_2O_3	SiO_2 u. unlösl. Silicate	Thonerde und andere Substanzen	Wasser
39,22	39,84	1,81	4,02	3,88	12,98	1,25 Proc.

H. Dufet¹⁾ hat Seine krystallographischen Untersuchungen über die von Joly²⁾ dargestellten *Silberphosphate* und *-arseniate* ausführlicher veröffentlicht.

G. v. Knorre und E. Oppelt³⁾ haben einige *pyrophosphorsäure Salze*⁴⁾ näher untersucht. Das von Pahl⁴⁾ dargestellte saure *Calciumpyrophosphat* suchten Sie auch durch partielle Zersetzung des neutralen Salzes mit Oxalsäure zu erhalten, ohne jedoch auf diesem Wege zum Ziel zu kommen; auch die Einwirkung von überschüssiger Pyrophosphorsäure auf Calciumpyrophosphat lieferte kein Resultat. Versetzt man eine mäßig concentrirte Lösung des durch Einwirkung von Essigsäure auf Natriumpyrophosphat dargestellten sauren Pyrophosphats mit Chlorcalcium, so bleibt das Gemisch zunächst klar, und erst nach längerer Zeit scheidet sich ein weißes, krystallinisches Salz aus. Sind die Lösungen sehr concentrirt, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der in heißem Wasser sehr schwer löslich ist und beim Erkalten krystallinisch wird. Die Zusammensetzung desselben ist $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2(\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Säuert man bei der Darstellung die Flüssigkeit mit Essigsäure an, so erhält man dasselbe Product. Durch längeres Kochen mit Wasser wird demselben Phosphorsäure entzogen und man erhält $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. In analoger Weise läßt sich ein saures *Strontiumpyrophosphat*, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{SrH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, aus concentrirten Lösungen erhalten. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich das Salz $3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{SrH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und beim Kochen der Lösung ein noch wasserärmeres Salz, $3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{SrH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, ab. Der durch Fällen der sauren Natriumphosphatlösung mit Chlorbaryum er-

¹⁾ Zeitschr. Kryst. 13, 644 (Ausz.); Bull. soc. franç. Min. 1886, 9, 36, 273.

²⁾ JB. f. 1887, 360. — ³⁾ Ber. 1888, 769. — ⁴⁾ Vgl. Schwarzenberg,

JB. f. 1847/48, 345; Persoz, JB. f. 1847/48, 352; Fleitmann u. Henne-

z, JB. f. 1847/48, 353; H. Rose, JB. f. 1847/48, 351; Pahl, JB. f. 1873,

Rammelsberg, JB. f. 1883, 317.

haltene krystallinische Niederschlag hat die Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

H. Dufet¹⁾ hat die *Natriumphosphate, -arsenate* und *-hypophosphate* krystallographisch und optisch untersucht. *Trinatriumphosphat*, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Hexagonal ($10\bar{1}0$) (0001). Brechungsindex für D : $\omega = 1,4458$, $\epsilon = 1,4524$. Spec. Gewicht 1,7310. *Dinatriumorthophosphat*, $\text{HNa}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $a : b : c = 1,7310 : 1,4163$; $\beta = 58^\circ 36'$. Eine von Mitscherlich beobachtete, nicht gemessene Form konnte Er als (838) bestimmen. $\text{HNa}_2\text{PO}_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; $a : b : c = 1,2047 : 1 : 1,3272$; $\beta = 83^\circ 3'$. Beobachtete Formen dieses über 30° sich bildenden Salzes, (001), ($10\bar{1}1$), (210), ($\bar{1}11$), (111), (110). *Mononatriumorthophosphat*, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rhombisch. Spec. Gewicht 1,9096²⁾. NaH_2PO_4 , rhombisch, $a : b : c = 0,9336 : 1 : 0,9624$. Beobachtete Formen (110), (001), (100), (102), (101), (112), (111), (121). *Trinatriumarseniat*, $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, hexagonal, isomorph mit dem *Trinatriumphosphat*. Spec. Gewicht 1,7593. *Dinatriumarseniat*, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $a : b : c = 1,7499 : 1 : 1,4121$; $\beta = 58^\circ 11'$. Beobachtete Formen, (001), (010), (110), ($10\bar{1}1$), (838), (414), (410). $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $a : b : c = 1,2294 : 1 : 1,3526$; $\beta = 82^\circ 46'$. Beobachtete Formen, (001), ($10\bar{1}1$), (100), (010), (210), ($\bar{1}11$), (111), (110), (121). *Mononatriumarseniat*, $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Spec. Gewicht 2,310. $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; außer der gewöhnlichen, bereits von Mitscherlich untersuchten Form erhielt Er noch eine zweite Modification, die sich besonders aus warmen Lösungen ausscheidet, in kleingut ausgebildeten Krystallen, die jedoch rasch trübe werden. Monosymmetrisch; $a : b : c = 1,1087 : 1 : 1,1588$; $\beta = 87^\circ 11'$. Beobachtete Formen, (110), (111), (011), (012). Spec. Gew. 2,67. *Natriumpyrophosphat*, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Spec. Gewicht 1,8151³⁾. *Natriumpyrophosphat*, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Spec. Gewicht 1,86. *Tetranatriumhypophosphat*, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Spec. Gewicht 1,82. *Trinatriumhypophosphat*, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Spec. Gewicht 1,73.

¹⁾ Zeitschr. Kryst. 14, 610 (Ausz.); Bull. soc. franç. Min. 1887, 10.

— ²⁾ Krystallform, siehe JB. f. 1886, 359; Zeitschr. Kryst. 14, 275.

³⁾ Krystallform, siehe JB. f. 1886, 353; Zeitschr. Kryst. 14, 275.

Von den von Haushofer¹⁾ angegebenen Flächen fand Er nicht (301), (302), (332), ($\bar{1}0$, 10.3), dagegen fand Er die neuen Formen (332), (331), (334), (032); $a:b:c = 1,5521:1:1,5096$; $\beta = 77^\circ 58'$. *Disodiumhypophosphat*, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Spec. Gewicht 1,8491²⁾.

L. Chevron und A. Droixhe³⁾ haben einige *Magnesiumdoppelphosphate* und *-arsenate* dargestellt. Setzt man zu einer Lösung von Monokaliumphosphat nach und nach soviel gebrannte Magnesia, als sich noch ohne sofortige Fällung auflösen läßt und filtrirt die schwach trübe Flüssigkeit, so beginnt nach einigen Stunden die Abscheidung von nadelförmigen Krystallen, welche aus reinem *Dimagnesiumphosphat* bestehen; das Gleiche ist der Fall, wenn man frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd anwendet. Es ist auf diese Weise unmöglich, zu einem Doppelphosphat zu gelangen. Mischt man dagegen Kaliummonophosphat, Magnesiumsulfat und überschüssiges Kaliumdicarbonat in concentrirter Lösung mit einander, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag des *Doppelsalzes* $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MgO} \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; bei verdünnteren Lösungen kleine Krystalle von der Formel $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Diese Salze werden leicht durch Wasser zersetzt. Das *Natrium-* und *Lithiumdoppelsalz* kann man jedoch nicht auf analoge Weise erhalten; es entsteht entweder das *Dimagnesiumphosphat* oder, wenn man mit alkalischen Lösungen arbeitet, das *Trimagnesiumphosphat*; dagegen lassen sich leicht *Kaliummagnesiumarsenate* darstellen. Versetzt man eine Lösung von Monokaliumarseniat nach und nach mit kleinen Mengen gebrannter Magnesia, so scheiden sich aus der erhaltenen Flüssigkeit Krystalle ab, welche die Zusammensetzung $[2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O}]_n \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ besitzen. Wendet man eine Mischung von Monokaliumarseniat, Magnesiumsulfat und Kaliumdicarbonat an, so entsteht in concentrirter Lösung ein krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$; in verdünnter entstehen kleine Krystalle, $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Ein *Natriummagnesiumarseniat* konnten Sie dagegen ebenfalls

¹⁾ JB. f. 1878, 225; f. 1879, 226. — ²⁾ Krystallform, siehe JB. f. 1886, 353; Zeitschr. Kryst. 14, 375. — ³⁾ Belg. Acad. Bull. [3] 16, 473.

nicht erhalten. Sie haben ferner das bekannte *Magnesiumammoniumarseniat* untersucht und nachgewiesen, daß das 100° getrocknete Salz nur noch den vierten Theil des Ammoniaks enthält, welcher der Formel $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ entsprechen würde und ebenso verliert auch das *Magnesiumammoniumphosphat* beim Trocknen auf 100° mit dem Krystallwasser einen Theil Ammoniaks.

P. Drave¹⁾ hat durch eine Abänderung der von Salzer zur Darstellung der *Unterphosphorsäure* angewandten Methode, indem Er die Oxydationsproducte in 25procentiger Natriumacetatlösung auffing und dadurch die Bildung des sauren Natriumhypophosphats unter Freiwerden von Essigsäure veranlaßte, die Ausbeute erheblich vermehrt. Phosphorstangen wurden in Formen von 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gebracht und in Natriumacetatlösung hineingegossen, daß der Phosphor noch herausragte. An Bindfaden wurden dieselben zu fünf bis sechs in irdene Töpfe gestellt; die freien Enden der Bindfäden wurden über den Rand des Topfes, welcher mit einer Glasplatte bedeckt wurde. Der hierdurch hergestellte Abstand von 1 bis 2 m gestattete der für die Oxydation des Phosphors erforderlichen Luftmenge den Zutritt und regulirte ihn so, daß eine Entzündung verhindert wurde. Zur Darstellung anderer *Hypophosphate* mischte Er die Metallsalzlösung mit dem sauren Natriumhypophosphat und fügte Natriumacetatlösung hinzu, erhielt jedoch hierbei keine einheitlichen Salze. Besser eignet sich hierzu das neutrale Natriumhypophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Trägt man in eine verdünnte warme Lösung desselben z. B. Nickelsulfatlösung im Ueberschuß ein, so erhält man das unter dem Mikroskop in Form von Prismen erscheinende neutrale *Nickelhypophosphat* $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Wendet man dagegen stark verdünnte auf 0° abgekühlte Lösungen an und läßt die Nickelsalzlösung im dünnen Strahle in eine, einen Ueberschuß enthaltende Lösung von Natriumhypophosphat unter beständigem Umrühren einfließen, so erhält man ein in sechseckigen Tafeln des hexagonalen

¹⁾ Ber. 1888, 8401. — ²⁾ JB. f. 1877, 229; f. 1878, 224.

stems auftretendes *Doppelsalz* $\text{NiNa}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ganz dieselben Erscheinungen treten auch bei anderen Metallsalzen, z. B. des Kobalts, Cadmiums, Kupfers, Zinks, deren Hypophosphate von ihm dargestellt wurden, auf. Ihre Zusammensetzung wird durch folgende Formeln ausgedrückt: *Kobalthypophosphat*, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; *Kobalt-Natriumhypophosphat*, $[\text{CoNa}_2\text{P}_2\text{O}_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *Cadmiumhypophosphat*, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *Cadmium-Natriumhypophosphat*, $\text{CdNa}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; *Kupferhypophosphat*, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; *Zinkhypophosphat*, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Salze sind in Wasser so gut wie unlöslich; die Doppelsalze werden durch dasselbe zersetzt. Beim Erhitzen auf 110° verlieren einige Krystallwasser, andere oxydiren sich. Beim Glühen an der Luft verhalten sie sich ebenfalls verschieden. Das Cadmiumsalz zersetzt sich z. B. unter Bildung von Phosphormetall, die Kobalt- und Nickelsalze oxydiren sich dagegen, jedoch ohne genügend Sauerstoff bis zur Bildung des Pyrophosphats aufzunehmen.

L. Amat¹⁾ machte im Anschluß an Seine²⁾ früheren Beobachtungen einige Angaben über *saure Phosphite der Alkalimetalle*. *Mononatriumphosphit*, $[\text{PO}_3\text{H}_2\text{Na}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Man sättigt eine Lösung von phosphoriger Säure mit einem gleichen Äquivalent Natronhydrat oder -carbonat, was man leicht mit Hülfe von Methylorange als Indicator erreicht, und verdampft die Lösung so weit, daß sich das Salz beim Erkalten abscheiden kann. Da aber häufig die Lösung übersättigt bleibt, und erst auf Zusatz eines Partikels des festen Salzes krystallisirt, so ist es zweckmäßiger, dieselbe so weit zu concentriren, daß sie der obigen Formel entspricht. Eine solche Lösung krystallisirt oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls aber bei der Abkühlung auf -20 bis -25° . Die erhaltenen Krystalle lassen sich leicht von der nicht syrupförmigen Mutterlauge trennen und durch Umkrystallisiren reinigen. Auch indem man mittelst Methylorange eine Sodalösung mit Phosphortrichlorid sättigt, kann man das Salz erhalten, doch ist die Ausbeute sehr gering, da das Chlornatrium viel Mutterlauge zurückhält. Das Salz ist sehr

¹⁾ Compt. rend. 106, 1951. — ²⁾ JB. f. 1887, 425.

löslich in Wasser, leichter in heißem als in kaltem. Bei 0° löst 1 Thl. Wasser 0,56 Thle., bei 10° 0,66 Thle., bei 42°, dem Schmelzpunkt des Salzes, 1,93 Thle. Salz. Concentriert man die Lösung bei 100°, so lassen sich auch krystallwasserärmere Salze, ja selbst ein wasserfreies Salz erhalten. Führt man fort, das Salz über 100° zu erhitzen, so kann es noch mehr Wasser verlieren, um in ein *pyrophosphorigsaures Salz* überzugehen. *Monokaliumphosphit*, $\text{PO}_3\text{H}_2\text{K}$, erhält man ganz analog wie das vorhergehende; es ist noch leichter löslich und läßt sich daher auch schwieriger rein erhalten. Die Existenz dieser Salze läßt keinen Zweifel an dem zweibasischen Charakter der *phosphorigen Säure*.

Derselbe¹⁾ hat über die Existenz eines *Natriumpyrophosphits* noch weitere Angaben gemacht. Erhitzt man das im Vacuum krystallwasserfrei gemachte saure Natriumphosphit gegen 160°, so verliert es noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und geht in *Natriumpyrophosphit*, $\text{P}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{H}_2$, über. Dieses ist sehr leicht löslich in Wasser. Die Lösung unterscheidet sich von der des Mononatriumphosphits durch mehrere Eigenschaften. Während das Phosphit in einer Silberlösung einen zuerst weißen, sich rasch schwärzenden Niederschlag hervorruft, fällt das Pyrophosphit zuerst gar nicht, und erst langsam scheidet sich schwarzes, metallisches Silber aus. Besonders auch gegen Methylorange und Phenolphthalein tritt dieser Unterschied hervor. Das Phosphit ist neutral gegen Methylorange, sauer gegen Phenolphthalein. Das Pyrophosphit ist neutral gegen die beiden Reagentien. Damit diese Reactionen gelingen, muß man die Salze in der Kälte auflösen, indem beim Erwärmen das Pyrophosphit leicht in das saure Phosphit übergeht.

G. Lunau²⁾ empfahl zur Darstellung der *unterphosphorigen Säure* folgendes Verfahren. 3,727 g Calciumhypophosphit werden in 2,4 Liter Wasser, andererseits 2,765 g Oxalsäure in 0,6 Liter Wasser gelöst, beide Lösungen vermischt, filtrirt und das Filter nachgewaschen, bis 4,5 Liter Flüssigkeit entstanden sind. Hier-

¹⁾ Compt. rend. 106, 1400. — ²⁾ Pharm. J. Trans. [3] 18, 872; Chem. Centr. 1888, 1199 (Ausz.).

auf wird auf 100° erhitzt, fünf Tage lang bei Seite gestellt, nochmals filtrirt und auf circa 470 ccm eingedampft. Die erhaltene Lösung soll ein specifisches Gewicht von 1,1367 haben und 30 procentig sein. Die grofsen Wassermengen bezwecken die völlige Abscheidung des Calciumoxalats. Für die nach anderen Methoden dargestellte unterphosphorige Säure giebt Er noch einige Prüfungsvorschriften.

H. Rebs¹⁾ hat durch Extrahiren der durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor mit Schwefel erhaltenen Phosphorsulfide mit Schwefelkohlenstoff folgende Verbindungen krystallisirt²⁾ dargestellt. *Phosphorpentasulfid*, P_5S_5 , bildet hellgelbe, in Schwefelkohlenstoff nicht leicht lösliche Krystalle, *Phosphorsesquisulfid*, P_4S_3 , lange, spiefsige, bei 165° schmelzende Krystalle. Beim Auslaugen der nach dem Verhältnifs P_4S_3 dargestellten Verbindung erhielt Er zuerst ein Product, welches der Formel PS sehr nahe kam. In den späteren Extraktionen werden jedoch stark glänzende, prismatische Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung, in Uebereinstimmung mit Ramme³⁾, nahezu der Formel PS_2 entsprach. Wird indefs Schwefel und Phosphor im Verhältnifs PS im Kohlensäurestrom zusammengeschmolzen und dieses Product mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, so lassen sich Extracte von der Zusammensetzung P_2S_5 erhalten, so dafs es scheint, als ob auf die zuletzt angegebene Weise das *Phosphortrisulfid* darstellbar sei.

T. E. Thorpe und J. W. Rodger³⁾ haben eine vorläufige Mittheilung über *Thiophosphorfluorid*, PSF_3 , gemacht. Erhitzt man Phosphorpentasulfid mit Bleifluorid, am besten in einer Glasröhre, so bildet sich ein Gas, das aus PSF_3 besteht. Derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen einer Mischung von Schwefel, Phosphor und Bleifluorid, wobei, um die Reaction zu zwingen, ein grofses Ueberschufs an letzterem nöthig ist. Auch beim Erhitzen einer Mischung von Arsentrifluorid mit Phosphorochlorid in zugeschmolzenen Röhren entsteht dieses Gas, doch

¹⁾ Ann. Chem. 246, 365. — ²⁾ Vgl. Ramme, JB. f. 1879, 226. — Ann. Soc. J. 53, 766; Monit. scientif. [4] 2, 1384.

ist die erste Methode der Darstellung die beste. Der Körper ist ein durchsichtiges, farbloses Gas, das im Cailletet'schen Apparat verflüssigt werden kann; in Berührung mit Luft entzündet es sich von selbst und verbrennt mit blasser, gelbgrüner Flamme. Es löst sich in Wasser, aber nicht sehr rasch, in jedem Verhältniß in Aether, nicht in Alkohol und Benzol und ist ohne Wirkung auf Quecksilber. Durch Hitze oder durch den elektrischen Funken wird es zersetzt unter Abscheidung von Schwefel. Erhitzt man es in einer Glasröhre, so scheiden sich Phosphor und Schwefel ab und es entsteht unter Volumenänderung Fluorsilicium. Von Bleihyperoxyd wird es vollständig absorbiert und mit Ammoniak bildet es eine weisse, feste Masse. Ueber erhitztes Natrium geleitet, fängt es Feuer und verbrennt mit rother Flamme. Der Rückstand giebt mit Wasser nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff.

W. Couldridge¹⁾ hat das Verhalten des von Gladstone²⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorammonium erhaltenen *Chlorphosphorstickstoffs*, $P_3N_3Cl_6$, näher untersucht. Die geringe Ausbeute, die man bei der oben erwähnten Reaction erhält, ist bedingt durch die Bildung von *Phospham*, $P_3N_3(NH)_3$, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Chlorphosphorstickstoff nach der Gleichung $P_3N_3Cl_6 + 3NH_3 = P_3N_3(NH)_3 + 6HCl$ entsteht. Wie Hofmann³⁾ gezeigt hat, wirken nicht nur Ammoniak, sondern auch Amine auf den Chlorphosphorstickstoff ein. Die von Hofmann dargestellte Verbindung $P_3N_3(NHC_6H_5)_3$ ist eine ölige, nicht krystallisirbare Substanz, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Salzsäure wirkt bei 150° noch nicht darauf ein, beim Erhitzen damit auf 250° wird sie vollständig in Phosphorsäure, Chlorammonium und chlorwasserstoffsäures Anilin zersetzt. Durch Einwirkung von *Orthotoluidin* bildet sich eine ähnliche Verbindung, $P_3N_3(NHC_6H_4)_3$, auch *Phenylhydrazin* und *Piperidin* geben ähnliche Verbindungen. Versuche, das Chlor durch *Cyan* zu ersetzen, sowie auch die Einwirkung von Natrium und *Zinkäthyl* führten zu keinem Resultat.

¹⁾ Chem. Soc. J. 53, 398 bis 402. — ²⁾ JB. f. 1850, 232, 236. — ³⁾ JB. f. 1884, 364.

Nach R. Engel¹⁾ ist die Dichte der gefällten braunen Modification des Arsens nicht 3,7, wie Geuther²⁾ angiebt, sondern in Uebereinstimmung mit Seinen³⁾ früheren Angaben 4,6.

Fr. Rüdorff⁴⁾ hat im Verfolg Seiner⁵⁾ Untersuchungen über die Verbindungen des *Arsentrioxys* mit *Jod-*, *Brom-* und *Chlorkalium* auch noch entsprechende *Natriumverbindungen* erhalten. Die *Bromnatriumverbindung*, $\text{NaBr} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$, erhält man, wenn man in 350 ccm Wasser unter Erhitzen bis zum Sieden 20 g Arsentrioxyd und 120 g Bromnatrium löst, die fast klare Lösung filtrirt und, wie früher beschrieben, langsam erkalten läßt. An hineingestellten Glasplatten krystallisirt die Verbindung in Form schüsselförmiger Täfelchen. Die Verbindung ist sehr weich und läßt sich leicht von der Glasplatte entfernen. Beim Erwärmen mit Wasser wird sie zersetzt unter Abscheidung von arseniger Säure. Die *Jodnatriumverbindung*, $\text{NaJ} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$, erhält man aus einer Lösung von 60 g Jodnatrium und 22 g Arsentrioxyd in 500 ccm Wasser. Aussehen und Eigenschaften derselben entsprechen der Bromnatriumverbindung. Setzt man zu einer Lösung von Natriumarsenit eine hinreichende Menge Brom- oder Jodnatrium, so erhält man gleichfalls obige Verbindungen, aber durch anhaftendes Arsenit verunreinigt. Eine Verbindung mit *Chlornatrium* darzustellen, gelang nicht.

B. Brauner und F. Tomiček⁶⁾ haben Ihre⁷⁾ Untersuchungen über das Verhalten der *Arsensäure* gegen *Schwefelwasserstoff* auch anderweitig veröffentlicht.

Leroy W. McCay⁸⁾ hat den Nachweis zu führen versucht, bis, wenn eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines *Arsenits* ungenügend mit *Schwefelwasserstoff* behandelt wird, um das Arsen als Arsentrisulfid oder -pentasulfid zu fällen, in der klaren Lösung eine *Thiooxyarsensäure*, $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$, enthalten sei, deren *Kaliumsalz* schon von Bouquet und Cloëz⁹⁾ analysirt war.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 50, 194. — ²⁾ JB. f. 1887, 430. — ³⁾ JB. f. 1883,

— ⁴⁾ Ber. 1888, 3051. — ⁵⁾ JB. f. 1886, 368; f. 1885, 452. — ⁶⁾ Chem.

J. 53, 145. — ⁷⁾ JB. f. 1887, 434. — ⁸⁾ Am. Chem. J. 10, 459;

— Newt 57, 54. — ⁹⁾ Ann. Chem. 56, 216.

abgeleitet f. Chem. u. s. w. für 1889.

Des Cloiseaux¹⁾ hat die optischen Eigenschaften des *Haidingerits* (*arsensaure Kalk*) näher untersucht. Die Krystalle zeigen ein Prisma von 100°. Sie sind erkennbar an einer Spaltfläche von sehr lebhaftem Perlmutterglanz.

H. Dufet²⁾ hat durch langsame Diffusion der Lösungen von salpetersaurem Kalk und Dinatriumarseniat Krystalle von *arsensaurem Kalk*, identisch mit dem *Pharmakolith*, dargestellt. Seine Analysen ergaben die Zusammensetzung $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anstatt der von Klaproth und Rammelsberg für den *Pharmakolith* gefundenen $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Da die Krystalle ziemlich groß und gut ausgebildet sind, so hat Er mit denselben eine vollständige optische Untersuchung ausgeführt, auf deren Details hier verwiesen werden muß.

Auch Des Cloiseaux³⁾ hat die optischen Eigenschaften des natürlichen *Pharmakoliths* mit dem künstlichen von Dufet (siehe oben) verglichen und dieselben identisch gefunden. Der einzige Unterschied, welcher noch zwischen ihnen besteht, ist der Ueberschuß von 4 Proc. Wasser, den die alten Analysen in den natürlichen Krystallen angeben. Man muß jedoch berücksichtigen, daß die Krystalle hygroskopisch sind und einen Theil ihres Wassers bei 100° verlieren, um so mehr, als die analysirten Proben wahrscheinlich mit etwas *Wapplerit* vermischt waren.

J. A. Bachmann⁴⁾ hat durch Erhitzen von *arseniger Säure* in trockenem *Ammoniak* ein *Arsennitrid* darzustellen versucht, jedoch ohne Erfolg. Beim Erhitzen von *arseniger Säure* in *Cyngas* entstand ein braunes Sublimat, welches viel *arsenige Säure* enthielt, daneben beim Erhitzen mit Natronkalk *Ammoniak* entwickelte und daher möglicherweise das gesuchte *Arsennitrid* enthielt. Da es nur Spuren von Kohlensäure beim Verbrennen mit Sauerstoff entwickelte, so ist die Möglichkeit, daß es *Paracyan* enthielt, nicht wohl zulässig.

F. Hérard⁵⁾ hat die zuerst von Gore⁶⁾ bei der Elektrolyse

¹⁾ Compt. rend. 106, 1218. — ²⁾ Daselbst, S. 1238. — ³⁾ Daselbst, S. 1215. — ⁴⁾ Ann. Chem. J. 10, 42. — ⁵⁾ Compt. rend. 107, 420. — ⁶⁾ JB. f. 1855, 382; f. 1858, 177, 179; f. 1862, 162; f. 1863, 283.

Antimonchlorid erhaltene allotropische Modification des Antimon auch direct erhalten, als Er Antimon in einem Stickstoffstrom zur Dunkelrothgluth erhitzte. Es entwickelten sich grauliche Dämpfe, welche sich an den Wänden der Glasröhre zu einem feinen Pulver verdichteten. Dasselbe zeigt unter dem Mikroskop eine, rosenkranzartig an einander gereihte Kugeln, wie das amorphe Arsen von Bettendorf¹⁾ und enthält 98,7 Proc. Antimon. Seine Dichte ist 6,22, während das krystallisirte die Dichte 6,25 bis 6,737 besitzt. Es schmilzt erst gegen 614°, während der Schmelzpunkt des krystallisirten bei 440° liegt. Berücksichtigt man, daß im Wasserstoffstrom oder im Vacuum das amorphe Antimon nicht erhalten werden kann, so hat man Grund zur Annahme, daß der Stickstoff nicht nur als indifferentes Gas wirkt, sondern sich mit dem Antimon zu einem Nitrid verbindet, indem es sich in den weniger heißen Theilen des Apparates setzt, amorphes Antimon zurückläßt²⁾.

W. Feit und K. Kubierschky³⁾ haben vergeblich versucht, Thioantimoniate darzustellen, in denen außer Schwefel auch noch Sauerstoff vorhanden ist. Trägt man Antimonpentasulfid in wässrig concentrirte Natronlauge ein, so scheidet sich in dem Masse, als sich das Pentasulfid löst, ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich bei der Analyse als Natriummetantimoniat erwies. Die von dem ausgeschiedenen Metantimoniat abgegossene Lauge schied auf Zusatz von absolutem Alkohol ein krystallinisches Pulver ab, das unter dem Mikroskop vollkommen homogen war und aus dem bekannten Tetrathioantimoniat, dem Phillips'schen Salz, bestand. Ein zweiter Versuch, nach Analogie mit dem von Wurtz⁴⁾ erhaltenen Monothiophosphorsäure durch Eintragen von Antimonsulfotrichlorid in Natronlauge zu einem Monothioantimoniat zu gelangen, ergab wieder den unlöslichen Niederschlag von Metaantimoniat, während die Lösung das Tetrathioantimoniat enthielt. Auch ein Versuch, mit Bleioxyd einen Theil des Schwefels zu entziehen, gelang nicht in dem

¹⁾ JB. f. 1867, 252. — ²⁾ Vgl. Fr. Pfeifer, JB. f. 1881, 279. — ³⁾ Ber. 1888, 1660. — ⁴⁾ JB. f. 1847 u. 1848, 362.

gewünschten Sinne. Schwefel wurde zwar entzogen, aber es bildete sich wieder Natriumantimoniat, während das übrige Tetrathioantimoniat unverändert blieb. Kocht man Natriummetantimoniat mit einer Lösung von Schwefelnatrium, so entsteht gleichfalls Natriumtetraantimoniat.

Ch. A. Parson¹⁾ hat über das Verhalten der *Kohle* bei hohen Temperaturen und bei starken Drucken für sich und in Berührung mit anderen Substanzen, besonders in Hinsicht auf die Anwendung derselben bei der elektrischen Beleuchtung, Untersuchungen angestellt. Auf dieselben muß, da sie in chemischer Beziehung nur geringes Interesse darbieten, verwiesen werden.

Jerofeieff und Latschinoff²⁾ haben in einem am 10./22. September 1886 in Nowo-Urei. Gouvernment Penza, Rußland, gefundenen *Meteoriten* von 1900 g Gewicht, 2,26 Proc. kohlenartige Substanzen nachgewiesen, welche aus einer Mischung *amorpher Kohle* und *Diamant* in mikroskopischen Körnern, vielleicht in der Form des Carbonados bestanden. — Zu dieser Mittheilung machte Daubrée³⁾ einige interessante Bemerkungen über das Vorkommen und die mögliche Bildung der *Diamanten*, worauf hier verwiesen werden muß.

G. Roster⁴⁾ hat eine Untersuchung über den *Kohlensäuregehalt der Luft* und des *Bodens* von *Florenz* veröffentlicht und einige Beziehungen zwischen der atmosphärischen und tellurischen Kohlensäure aufgestellt.

Nach W. Hempel⁵⁾ haben die von Drehschmidt⁶⁾ beobachteten Unregelmäßigkeiten bei der *Absorption von Kohlenoxyd* durch *Kupferchlorürlösung* nicht ihren Grund darin, daß eine gebrauchte Kupferchlorürlösung Kohlenoxyd abgeben kann, wenn sie mit anderen Gasen in Berührung gebracht wird, sondern

¹⁾ Chem. News 57, 253; Lond. R. Soc. Proc. 44, 320; Monit. scientif. [4] 2, 1268. — ²⁾ Compt. rend. 106, 1679. — ³⁾ Daselbst, S. 1681; vgl. auch eine Mittheilung von H. Lewis, Philad. Acad. Proc. 1886, 81. — ⁴⁾ Stat. sperim. agrar. 15, 320; Atti dell. R. Acc. dei georgofili di Firenze 66 395 bis 424. — ⁵⁾ Ber. 1888, 898; vgl. JB. f. 1887, 2983. — ⁶⁾ JB. f. 1887, 2363.

darin, daß eine mit diesen Gasen nicht gesättigte Kupferchlorürlösung zur Anwendung kam.

H. Drehschmidt¹⁾ hat darauf hin das Verhalten von Wasserstoff und Stickstoff gegen noch nicht gebrauchtes, kohlenoxydfreies, salzsaures Kupferchlorür untersucht und gefunden, daß eine Vermehrung des Volumens durch Abgabe von mechanisch absorbirten Gasen eine verschwindende ist gegenüber derjenigen durch Abgabe von Kohlenoxyd. Der bei der Bestimmung des letzteren im Orsat'schen Apparat oder in der Hempel'schen Pipette hinterbleibende Gasrest enthält immer noch bedeutende Mengen von Kohlenoxyd, welches erst durch eine erneute Behandlung mit frischer oder wenig gebrauchter Kupferchlorürlösung absorbiert wird.

Auch T. Lonatschewsky-Petrunjaki²⁾ hat Untersuchungen über die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung veröffentlicht. Scharf ausgeglühte Thonkugeln wurden mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure getränkt und dann in reines Kohlenoxyd gebracht. Zu diesem kamen danach kohlenoxydhaltige Gasgemische oder auch reine Gase, unter Beobachtung der hierbei stattfindenden Volumenveränderungen. Die durch Verweilen in reinem Kohlenoxyd damit gesättigten Thonkugeln schieden sowohl in reinem Wasserstoff, als auch in einem Gemisch von Wasserstoff mit Kohlenoxyd immer wieder einen Theil von letzterem aus, während bei nicht vollständig mit dem Gase gesättigten Thonkugeln, je nach dem Gehalt an Kohlenoxyd, entweder eine Absorption oder eine Ausscheidung von Kohlenoxyd stattfand. Aus Seinen zahlreichen Versuchen glaubt Er annehmen zu können, daß diese Absorptionserscheinungen dem Gesetze des partiellen Druckes des Kohlenoxyds im Gasgemische unterworfen sind. Jedenfalls ist festgestellt, daß die Methode von Bunsen der Absorption von Kohlenoxyd aus Gasgemischen durch eine saure Kupferchlorürlösung nicht wohl angewendet werden kann. Besser und etwa

¹⁾ Ber. 1884, 2158. — ²⁾ Ber. (Ausz.) 1888, 426; Journ. d. russ. phys. Ges. 1888, [1] 108.

$2\frac{1}{2}$ mal schneller wirkt eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, doch ist auch hier die Absorption noch zu langsam.

H. Quantin¹⁾ hat Seine²⁾ Beobachtungen über die Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf Oxyde³⁾ verallgemeinert.

1. Die *Carbonate des Natriums und Baryums* werden hierdurch in der Rothgluth in Chloride verwandelt. Dabei entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxychlorid.
2. Die unschmelzbaren *Borate des Eisens und der Thonerde* werden vollständig verflüchtigt, ferner die *Thone* unter gleichen Umständen lebhaft angegriffen. Sind sie sehr reich an Kieselsäure, so geben sie nur Spuren von Chlorsilicium. Die Menge der Kieselsäure, welche in Chlorsilicium umgewandelt wird, ist um so bedeutender, je mehr Thonerde der Kaolin enthält, wie wenn die Umwandlung dieser Base auch die der Kieselsäure mit sich zöge. Die *Bor- und Kieselsäure* widerstehen daher der Einwirkung des Chlorkohlenstoffs in ihren Verbindungen nicht so gut als im isolirten Zustande.
3. Die *Sulfate des Kaliums und Baryums* wandeln sich bei Rothgluth im Dampfe des Chlorkohlenstoffs theilweise in Chloride um, unter Entwicklung von Kohlensäure, Chlorkohlenoxyd und *Pyrosulfurylchlorid*, $S_2O_3Cl_2$.
4. *Calciumphosphat* im Dampfe des Chlorkohlenstoffs geglüht, erzeugt *Phosphorpentachlorid*, indem wahrscheinlich das nach Riban⁴⁾ zunächst entstehende Phosphoroxychlorid durch den Chlorkohlenstoff in Pentachlorid übergeführt wird.
5. *Wolfram- und Molybdänsäure* verflüchtigen sich schon bei Dunkelrothgluth, indem sie in die *Oxychloride*, $WOCl_4$ und WO_2Cl_2 , resp. $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2 , übergehen. Die Molybdänsäure giebt außerdem noch ein in Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff lösliches Chlorid. *Uransäure* liefert in gleicher Weise ein *Oxychlorid* und *Chlorid des Urans*. Dieselben Resultate werden auch erhalten, wenn man ein *Gemenge von Chlor und Kohlenoxyd* anwendet. Es geht daraus hervor, daß der Kohlenstoff auch in seinen gasförmigen Verbindungen die reducirende Wirkung ausübt, welche für ihn im festen Zustande charakteristisch ist.

¹⁾ Compt. rend. 106, 1074. — ²⁾ JB. f. 1887, 360. — ³⁾ Vgl. L. Meyer, JB. f. 1887, 379; Demarcay, JB. f. 1887, 380. — ⁴⁾ JB. f. 1882, 271.

A. Gautier¹⁾ hat in der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Thon eine Methode zur Darstellung des Kohlenoxysulfids aufgefunden. Man füllt hierfür eine weite Porcellanröhre mit vorwärmung durch schwaches Glühen entwässertem Kaolin, bringt dieselbe in einem gut ziehenden Ofen mittelst eines Gemenges von Coaks und Retortenkohle zum Weifsglühen und leitet, nachdem man die Luft durch Kohlensäure verdrängt hat, einen Strom von trockenen Schwefelkohlenstoffdämpfen hindurch. Aus der Röhre tritt eine Mischung von 1 Proc. Kohlensäure, 60 bis 64 Proc. Kohlenoxysulfid, 35 bis 39 Proc. Kohlenoxyd und eine Spur Schwefelwasserstoff aus, welcher außerdem noch die Dämpfe des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs beigemengt sind. Die Menge des Kohlenoxyds nimmt zu, wenn die Temperatur sich erniedrigt, die des Kohlenoxysulfids, wenn sie sich erhöht. Um die Gase zu reinigen, leitet man sie durch eine mit Eiswasser halb gefüllte Flasche, dann durch Kalilauge, drittens durch eine hohe Schicht von Kupferchlorür, viertens durch eine alkoholische Anilinelösung, schliesslich durch eine Röhre, die mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthält; die kleinen Mengen von Kohlenoxyd, Alkoholdämpfen und Feuchtigkeit, welche das so gereinigte Gas noch enthält, entfernt man dadurch, dass man das Gas über Quecksilber mit etwas Kupferchlorür, einigen Stücken trockenem Kalihydrat, und schliesslich mit etwas Schwefelsäure zusammenbringt. Die alkoholische Anilinelösung verbindet sich bekanntlich sehr energisch mit Schwefelkohlenstoff zu Diphenylthiocarbamid, lässt dagegen, wie Er sich überzeugt hat, das Kohlenoxysulfid unverändert. Man kann daher durch eine Lösung von Anilin in Alkohol den Schwefelkohlenstoff viel vollständiger beseitigen, als es bisher der Fall war. Die Eigenschaften des so erhaltenen reinen Gases fand Er mit den früheren Angaben übereinstimmend, der Geruch ist sehr schwach zwiebelartig, etwas ätherisch. Ammoniak wirkt langsam unter Bildung von Monothiocarbamat ein, Natronlauge ebenfalls sehr langsam unter Bildung von Monothiocarbonat, das sich durch Wasser theilweise

¹⁾ Compt. rend. 107, 911.

in Carbonat, Natriumsulphhydrat, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Er hat ferner auch die Verbindungen näher untersucht, die sich bei der Einwirkung von *Schwefelkohlenstoffdämpfen* auf andere Oxyde bilden. Für den Zweck der Darstellung des *Kohlenstoffoxysulfids* gewährt nur noch die *Thonerde* gute Resultate. Sie muß hierfür jedoch bis zur Weißgluth erhitzt werden, denn bei Kirschrothgluth erhält man nur Kohlenoxyd mit wenig Kohlensäure und etwas Kohlenoxysulfid. Leitet man dagegen die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs bei Weißgluth über ein Gemenge von Thonerde und Kohle, so erhält man beinahe reines Kohlenoxysulfid. Mit anderen Metalloxyden, *Blei-, Kupfer-, Zink-, Eisenoryd* erhält man, wie schon Fremy¹⁾ constatirte, gut krystallisirte Sulfide, aber kein oder nahezu kein Kohlenoxysulfid. Mit *Bleioryd* gewinnt man schweflige Säure und Kohlensäure. Der Kaolin, der zur Darstellung des Kohlenoxysulfids diente, wird zum Theil, unter Verlust eines Theils seines Siliciums, welches als Schwefelsilicium in weißen Nadeln sublimirt, in eine Substanz von graphitartigem Aussehen umgewandelt, welche durch Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Thonerde neben gallertartiger Kieselsäure zersetzt wird, und daher wohl aus einem *Thiosilicat der Thonerde* besteht.

H. Bergreen²⁾ hat eine eingehende Untersuchung über das *Thiophosgen* ausgeführt. Das jetzt im Großen in der Technik dargestellte Thiophosgen, CSCl_2 , ist eine rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die durch die Feuchtigkeit der Luft langsam zersetzt wird und deshalb beim Öffnen des Gefäßes stark raucht. Sein Geruch ist süßlich und greift die Schleimhaut stark an, der Siedepunkt liegt bei 68 bis 74°. In einer Röhre, dem Sonnenlicht ausgesetzt, geht es in die feste *polymere* Modification über. Die schön ausgebildeten Krystalle zeigten nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen über Schwefelsäure den von Rathke³⁾ angegebenen Schmelzpunkt 112,5°. Gegen kaltes Wasser sind sie sehr beständig, beim Kochen ist die Zersetzung auch erst in einigen Stunden beendet. Als Zersetzungsproduct

¹⁾ JB. f. 1852, 341. — ²⁾ Ber. 1888, 337. — ³⁾ JB. f. 1873, 309.

treten Salzsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auf. Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Ammoniak bildet sich, wie schon Rathke¹⁾ fand, fast nur Rhodan ammonium. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf die absolut ätherische Lösung bildet sich daneben in kleiner Menge ein Körper, der ein lösliches Silbersalz bildet und mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag giebt. Die Zersetzung geht daher im Sinne folgender Gleichung von statten: $\text{CSCl}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2\text{HCl} + \text{CSNH}$. Um zu prüfen, ob nicht ein Zwischenproduct im *Thioharnstoffchlorid* auftritt, wurde das Thiophosgen mit überschüssigem Salmiak in einer Röhre eingeschmolzen und einige Stunden auf 200° erhitzt, wobei das Phosgen COCl_2 , nach Gattermann und Schmidt²⁾ Harnstoffchlorid, $\text{COCl}(\text{NH}_2)$, giebt. Die Reaction verlief jedoch nicht in dem erwarteten Sinne, sondern es bildete sich Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff. — Ueber die Einwirkung des Thiophosgens auf organische Körper siehe den organischen Theil dieses Berichtes.

Nach W. Hampe³⁾ läßt sich *amorphes Bor* leicht durch Elektrolyse darstellen. Zu diesem Zwecke wird Borax in einem Tiegel aus Retortenkohle geschmolzen und als positiver Pol ein Platindrath, als negativer Pol ein Stück Retortenkohle eingetaucht. An jenem entwickelt sich der Sauerstoff, an diesem scheidet sich primär Natrium aus, welches sofort secundär Bor reducirt.

S. G. Rawson⁴⁾ empfahl als Vorlesungsversuch zur Darstellung kleinerer Mengen von *Bor*, mittelst Borsäure, Flussspath und concentrirter Schwefelsäure, Borfluorid zu entwickeln, und dasselbe durch schwer schmelzbare Kugelhöhen, in denen sich kleine, zum Glühen erhitzte Stückchen von metallischem Kalium befinden, zu leiten.

P. Georgievic⁵⁾ wies, um die Zugehörigkeit des *Bors* zu der dritten Gruppe des periodischen Systems der Elemente und den dadurch geforderten basischen Charakter der Borsäure noch

¹⁾ JB. f. 1873, 309. — ²⁾ JB. f. 1887, 677. — ³⁾ Chem. Centr. 1888, 1022 (Angr.); Chemikerzeitung 12, 841. — ⁴⁾ Chem. News 58, 288. — ⁵⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 118.

näher zu illustriren, auf folgendes weniger bekannte Verhalten derselben hin. Die Lösungen der Alkalicarbonate wie der Lihcarbonate werden durch *Borsäure* nicht verändert: ein Aufbrausen ist nicht zu beobachten. Eine *Borarlösung* absorbiert so beträchtliche Mengen von eingeleitetem Kohlendioxyd, daß die Borsäure dadurch wahrscheinlich vollständig verdrängt wird. Ferner wird in Wasser suspendirtes *Baryumborat* durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas in wenigen Augenblicken gelöst. Aus einer Mischung von Kaliumjodid und Kaliumjodat oder Kaliumnitrit wird durch Borsäure kein Jod frei gemacht. Die durch Eisenchlorid in Acetatlösungen hervorgebrachte dunkelrothe Färbung wird durch Borsäure nicht zum Verschwinden gebracht, ja nicht einmal die violette Färbung des Phenols mit Eisenchlorid. Kocht man eine Boraxlösung mit freiem Jod, so hat man in der Lösung nach einiger Zeit freie Borsäure, Jodnatrium und jodsaures Natron. Ein sehr schwerwiegendes Moment für die nahe Verwandtschaft, resp. die Zusammengehörigkeit des Bors mit dem Aluminium, ist ferner der Isomorphismus zwischen *Datolith*, $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und *Euklas*, $2\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Er ist schliesslich der Ansicht, daß die von Ostwald¹⁾ für die *Borsäure* angegebene Avidität von 0.01 zu hoch gegriffen sei.

Nach Carl Jehn²⁾ wird die sonst nicht stattfindende Reaction zwischen *Borsäure* und *Natriumdicarbonatlösungen* durch die Gegenwart *mehratomiger Alkohole* hervorgerufen. Nach Seinen Beobachtungen vermögen nur diejenigen Alkohole, welche sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, und so viel Hydroxylgruppen enthalten, als Kohlenstoffatome darin vorhanden sind, die Reaction einzuleiten. *Quercit* und *Glycogen* erwiesen sich übrigens indifferent.

H. N. Warren³⁾ stellte *amorphes Silicium* dadurch her, daß Er kleine Stangen von käuflichem Siliciumeisen in Berührung mit dem positiven Pol von zwei Eisenchloridelementen in eine hinreichende Menge von verdünnter Schwefelsäure eintauchte,

¹⁾ Lehrbuch der allgemeinen Chemie Bd. 2, S. 779. — ²⁾ Arch. Pharm. [3] 26, 496. — ³⁾ Chem. News 57, 54.

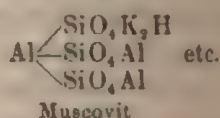
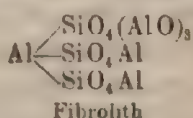
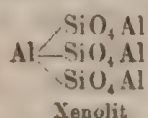
welcher auch ein großes Platinblech, das mit dem negativen verbunden war, sich befand. Nach Verlauf von einigen Tagen ist das Eisen vollständig gelöst unter Zurücklassung eines Rückstandes von Graphit, Kieselsäure und amorphem Silicium. Derselbe wird gesammelt und in einer Röhre im Siliciumsäurestrom ausgeglüht, um das Silicium dichter zu machen, ihm namentlich seine pyrophorischen Eigenschaften zu nehmen, zugleich auch, um einen Theil des Graphits fortzuschaffen. Derselbe wird nun mit metallischem Zink in eine an beiden Enden zuschraubbare eiserne Röhre gebracht und das Ganze während zwei Stunden zur vollen Rothgluth erhitzt, sowie nach Erkalten der Zinkbarren in verdünnter Salzsäure gelöst, auf das Silicium im krystallisirten Zustande zurückbleibt. Um graphitartiges Silicium zu erhalten, schmilzt man das amorphe Silicium mit Aluminium bei Weissgluth zusammen und entfernt letztere durch Behandlung mit Säuren. Beide Arten von Silicium waren identisch mit den nach den gewöhnlichen Methoden erhaltenen. Es ist bemerkenswerth, daß man durch geeignete Mittel diese verschiedenen Modificationen in einander überführen kann. Während bei intensiver Hitze mit Aluminium graphitartige Silicium entsteht, bildet sich, wenn man eine Legirung von Zinn mit 10 Proc. Aluminium anwendet, das krystallisirte Silicium, und bei sehr wenig Aluminium ohne Zinn bildet es sich amorph ab. Bei Anwendung einer Legirung von Aluminium und Silber hat Er häufig das Auftreten von kleinen Mengen eines rothen Pulvers beobachtet, welches sich beim Verbrennen in Kieselsäure umwandelte und vielleicht eine neue Modification des Siliciums ist.

(Derselbe¹⁾) hat durch Erhitzen von Siliciumfluorid mit metallischem Magnesium in einer Verbrennungsröhre, neben amorphem Silicium und Fluormagnesium, eine kleine Menge einer anderen Art eines Siliciummagnesiums erhalten, welches bei der Einwirkung von concentrirten Säuren, besonders Salzsäure, entzündlichen Siliciumwasserstoff entwickelt. Dasselbe Gas

¹⁾ Chem. News 58, 215.

kann auch, ohne dafs es die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit besitzt, erhalten werden, wenn man schwächere Säuren, wie Essigsäure oder Oxalsäure, anwendet, doch ist es nicht möglich, es selbst frei von Wasserstoff zu erhalten, so dafs man noch nicht entscheiden kann, ob hier eine Analogie mit dem Phosphorwasserstoff vorliegt.

F. W. Clarke¹⁾ hat eine ausführliche Mittheilung über die Constitution der natürlichen *Silicate* gemacht, welche von der *Orthokieselsäure*, SiO_4H_4 , ableitet, z. B.:



Auf das Weitere kann hier nur verwiesen werden.

E. A. Schneider²⁾ benutzte das verschiedene Verhalten der *Silicate* gegen Salzsäure, um ihre Structur zu erkennen. Bei der triklinen Feldspathe wirkt Salzsäure in verschiedener Weise ein, der reine *Kalkfeldspath* (*Anorthit*) wird gelöst, der reine *Natronfeldspath* (*Albit*) ist darin unlöslich. *Oligoklas*, der wenig Kalk enthält, wird nur wenig von Salzsäure angegriffen, *Labradorit*, der viel Kalk enthält, dagegen mehr. Es wäre daher der Mühe werth, festzustellen, ob durch Salzsäure aus den triklinen Feldspathen nur Kalk, oder eine diesem entsprechenden Menge Natron gelöst wird. Auch in der Amphibolgruppe versprechen ähnliche Untersuchungen vielen Erfolg.

P. Hautefeuille und A. Perrey³⁾ haben durch Zusammenschmelzen von 78 Thln. neutralem Kaliumvanadat mit 10 Thln. Salpeter und Eintragen eines Gemenges von 18 Thln. Kieselsäure und 8 Thln. Eisenoxyd in die geschmolzene und auf etwa 700° erhitzte Masse einen *Feldspath* dargestellt, in welchem die Thonerde vollständig durch *Eisenoxyd* ersetzt war; die bernsteingelben Krystalle entsprachen der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$; sie gehören, wie der Orthoklas, dem monoklinen System an und zeigen auch das optische Verhalten desselben.

¹⁾ Chem. News 57, 176, 188; Am. Chem. J. 10, 120. — ²⁾ Am. Chem. J. 10, 405. — ³⁾ Compt. rend. 107, 1150.

A. Osann¹⁾ hat einen Beitrag zur Kenntniss der *Labrador-Byrite* der Vogesen veröffentlicht. Ausser sehr ausführlichen Aenderungen der mikroskopischen Beschaffenheit der Gesteine ihrer Bestandtheile enthält die Arbeit noch eine Reihe von Analysen, bezüglich welcher auf das Original, beziehungsweise im Auszug verwiesen werden muss.

J. Lemberg²⁾ hat ausführliche Untersuchungen über die Bildung und Umbildung von *Silicaten* angestellt. Mit Natriumcarbonat 190 Stunden bei etwa 200 bis 220° behandelt, geht *Kaolin* in *Silicate* der *Analcimreihe* über, welche durch Behandeln mit Kaliumlösung in die zugehörigen *Leucite* übergeführt werden. In der Natur nur ein *Analcimsilicat* mit dem Verhältniss $\text{K} : \text{SiO}_2 = 1 : 4$ vorkommt, erklärt sich daraus, dass dieses beständigste ist. Kaolin und Kaliumcarbonat liefert unter Einwirkung von Kohlensäure einen *Kalinephelin*, Natriumcarbonat einen *Cancrinit*. Diese Versuche sind insofern von weiterem geologischem Interesse, als sie zeigen, dass die basischen Kaoline unter geeigneten Verhältnissen Alkalicarbonate unter Freiwerden von Kohlensäure zu zerlegen vermögen, und dass vielleicht manche Kohlensäureexhalationen auf derartige Vorgänge zurückzuführen sind.

In allen Fällen, wo *Perthit*, *Eläolith* und *Cancrinit* zusammen auftreten, ist darum eine wässerige Entstehung solcher Mineralcombinationen mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen. *Labrador* von Helsingfors, 395 Stunden mit 18 procentiger Kaliumcarbonat- und gesättigter Chlorkaliumlösung behandelt und dann 100 Stunden mit 5 procentiger Natriumcarbonat- und 15 procentiger Chlornatriumlösung digerirt, ergab den *Analcim*, dieser unter Einwirkung von Chlorkalium den *Leucit*. Der finnländische *Leucit* wurde nach 396 stündiger Behandlung mit 18 procentiger Chlorkaliumlösung bis 210° unter geringer Kieselsäureabspaltung vollkommen in *Analcim* umgewandelt, der mit Chlorkalium im *Leucit* lieferte. *Oligoklas* von Ytterby wird sehr lang-

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 190 (Ausz.); Abhandlungen zur geologischen Special-Geologie von Elsa.-Lothr., Strassburg. — ²⁾ Chem. Centr. 1888, 904, 938, 985 (Ausz.); Zeitschr. d. geol. Gesellsch. Berlin, 39, 559 bis 600, Stück 1 bis 12.

sam verändert; *Anorthit* liefert mit Kaliumcarbonatlösung bei 200° das *Silicat* $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; nach 16 Monaten eine wasserreichere Verbindung. *Skapolith* von Ersby liefert bei successiver Behandlung mit Kaliumcarbonat, Chlornatrium und hierauf Chlorkalium *Leucit*. Direct mit Natriumsulfat behandelte *Skapolith* gab unter Abspaltung von Calciumsulfat ein Silikat, das durch Chlorkalium in den entsprechenden *Leucit* übergeführt wurde. Durch langes und wiederholtes Behandeln des *Skapolith* mit Sodalösung entsteht *Cancrinit*. Der *Skapolith* von Lawrence geht durch Sodalösung in *Analcim* über. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß *Skapolithe* und *Feldspathe*, mit denselben Lösungen behandelt, *Zeolithe* geben, demgemäß in ihrer chemischen Structur sich nahe stehen. In ähnlicher Weise werden auch andere Silikate, wie der *Prehnit* von Dumbarton, der *Skolezit* von Island, *Natrolith*, *Spodumen* und der analoge *Jadeit* in *Analcim* oder *Leucite* übergeführt. Werden *Andesin*, *Labrador*, *Spodumen*, *Jadeit*, *Analcim*, *Natrolith*, nachdem sie zu Glas geschmolzen, mit kohlensaurer Kalilösung bei 100° behandelt, entstehen Kalisilikate mit einem Wassergehalt von etwa 16 Proc., welche durch Kochsalzlösung bei 100° in Natronverbindungen mit etwa 20 Proc., sodann durch Wasser oder alkalische Natriumsalzlösungen in *Analcim* übergeführt werden. Kaolin mit Schwefelkaliumlösung unter einer Paraffindecke behandelt, ergab ein 16 Proc. Wasser enthaltendes Silikat, das sich nicht in *Analcim* überführen liefs. Zu Glas geschmolzene Silikate werden rascher als sonst von Säuren zersetzt, setzen sich schneller mit Salzlösungen um und hydratisiren sich oft sehr leicht. Er nimmt an, daß in den Gliedern der Sodalithgruppe und der *Skapolithe* Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumcarbonat das Krystallwasser vertreten und daher auch beim Glühen eine Dissociation erleiden, wobei das flüchtige Salz ausgetrieben wird. Auf das zahlreiche Analysenmaterial muß verwiesen werden.

C. Dölter¹⁾ berichtete über *Glimmerbildung* durch Zu-

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 1419 (Ausz.); Tschermak's mineralog. und petrographische Mittheilungen. Graz.

sammenschmelzen verschiedener Silikate mit Fluormetallen und über einige weitere *Silicatanalysen*. Die Resultate sind folgende. Durch Umschmelzen von *Thonerdehornblende* oder *Thonerdeaugit* in Fluornatrium oder Fluormagnesium erhält man *Magnesia-glimmer*; dagegen geben die betreffenden thonerdefreien Glieder unter denselben Bedingungen *Augit* und *Olivin*, falls mehr Fluormagnesium zugesetzt wurde; aus eisenärmeren Thonerdeaugiten entstehen phlogopitähnliche Glimmer, aus *Glaukophan* ein grünlicher Glimmer. Durch Zusammenschmelzen des Silikats $K_2Al_2Si_2O_6$ mit Fluorkalium oder -natrium in Kieselfluorkalium erhält man, neben nicht näher untersuchten anderen Silikaten, dem *Muscovit* ähnliche Producte, dasselbe Resultat auch durch Zusammenschmelzen des Silicats $Al_2Si_2O_6$ mit Fluorkalium und Kieselfluorkalium. Das Zusammenschmelzen des Körpers $K_2Al_2Si_2O_6$ (?) mit Olivin, Mg_2SiO_4 , in Fluorkalium und Fluormagnesium ergibt phlogopitähnliche Glimmer. Ersetzt man das Magnesiumsilikat theilweise durch Eisensilikat, so erhält man *meroxen*-ähnlichen, braunen Glimmer. Durch Zusammenschmelzen des Kalithonerdesilikats mit Eisensilikat und Fluornatrium entsteht ein schwarzbrauner Glimmer, mit Lithiumsilikat und Fluorkalium oder Fluornatrium, außer einem noch nicht untersuchten tetragonalen Silikat, auch Glimmerblättchen mit großem Axenwinkel. Alle diese so gebildeten Glimmer werden, wenn man die Schmelztemperatur bis zur Weißgluth steigert, ganz oder theilweise wieder zerstört und ergeben je nach der Zusammensetzung der Schmelzgemische Olivin, Augit oder Skapolith, zum Theil auch nephelinartige Mineralien. Am leichtesten gelingt die Bildung von Magnesiaeisenglimmer, am schwersten die von thionhaltigen Glimmern, auch reiner Kaliglimmer wird in der Schmelze anscheinend leicht wieder zerstört. *Pennin* mit Fluorkalium geschmolzen, giebt ein phlogopitähnliches Product, magnetit-haltiger Granat einen eisenarmen, *meroxen*-ähnlichen Glimmer. *Andalusit* mit Kieselfluorkalium und Aluminiumfluorid im Verhältniss 1 : $\frac{3}{4}$: $\frac{1}{4}$ kurze Zeit etwas über Schmelztemperatur erhitzt und dann acht Stunden bei beginnender Rothgluth gehalten, liefert ein vollkommen krystallinische, fast ausschliesslich aus Glimmer

bestehende Schmelze. Derselbe, durch Eisenbeimengung schwach grünlich gefärbt, erinnert an den *Margarit* von Sterzing, besitzt tafelförmigen Habitus mit deutlich hexagonalen Umrissen der bis 1 mm im Durchmesser haltenden Blättchen. Er ist optisch zweiaxig mit etwa 25° Axenwinkel, negativ doppelbrechend, $H = 3$, $D = 2,950$, und zeigt metallartigen Perlmutterglanz auf den höchst vollkommenen Spaltflächen. Einen, vielleicht dem *Zinnwaldit* entsprechenden Lithionglimmer erhielt Er durch Zusammenschmelzen von 4 Thln. *Andalusit* mit 2 Thln. Aluminiumfluorid, 3 Thln. Kieselfluorkalium und 1 Thl. Lithiumcarbonat. $H = 2,5$, $D = 2,79$. *Vesuvian* zerfällt beim Schmelzen hauptsächlich in ein skapolithähnliches Silicat, selten bildet sich Glimmer. Den *Wollastonit* erhält man durch Zusammenschmelzen von Calciumsilicat, CaSiO_3 , mit Fluorcalcium und Fluornatrium.

M. Schuster und v. Foullon¹⁾ haben zur Festsetzung der chemischen Zusammensetzung des bekannten grünlichen Plagioklases, *Andesin* von Bodenmais, optische und chemische Untersuchungen an einem Material ausgeführt, das mittelst der Kaliumquecksilberjodidlösung isolirt und genau dem spec. Gewicht 2,666 entsprach. Die Auslöschungsschiefe auf *P* gegen Spaltlinien von *M* betrug im Mittel $-1,42^\circ$; auf *M* zu *P* $-4,30$ bis $5,15^\circ$. Diese Werthe weisen auf ein zwischen 3 Albit : 1 Anorthit und 3 Albit : 2 Anorthit liegendes Mischungsverhältniß der Albit-Anorthitreihe hin, was durch die Analyse auch bestätigt wurde:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	S
	59,22	25,88	0,96	7,08	0,28	0,54	6,79	0,03
Alb ₇ An ₃ =	59,29	25,89	—	7,31	—	—	7,51	—

F. Rudolph²⁾ hat einen Beitrag zur Petrographie der Anden von Peru und Bolivia geliefert. Bezüglich der einzelnen Gesteinsanalysen sei auf den Auszug oder das Original hingewiesen.

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 263 (Ausz.); JB der k. k. geolog. Reichsanstalt Wien. — ²⁾ Chem. Centr. 1888, 263 (Ausz.); Tschermak's mineral. u. petrogr. Mittheil. 9, 270.

Sauer¹⁾ hat unter einer Anzahl von E. Riebeck auf gesammelter Gesteine auch einen *Hornblende*granit näher untersucht. Die Hornblende besitzt jene dem *Arfvedsonit* ehemals zugeschriebene Zusammensetzung und bildet das Analogon zu *begin* der Augitreihe. Da nun aber der *Arfvedsonit* sich als gewöhnliche thonerdehaltige Hornblende mit niedrigerem Säure- und bei weitem höherem Eisenoxydulgehalt herausstellt, so mußte die Socotraner Hornblende, um Verwechslungen zu verhüten, einen neuen Namen, *Riebeckit*, erhalten.

Aus der procentischen Zusammensetzung resultirt die Formel $5 \text{FeSiO}_3 \cdot 4 \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Die überaus starke Verwitterung dieses Granits gestattete gewisse Umwandlungen, wie die Neubildung von Granit in den granitischen Orthoklasen, eingehender zu verfolgen.

von Camerlander²⁾ hat den am 5. und 6. Februar 1888 in Schlesien, Mähren und Ungarn niedergefallenen atmosphärischen Staub näher untersucht. Der von drei verschiedenen Punkten gesammelte Staub erwies sich als gleich zusammengesetzt; er enthielt keine Carbonate. Die Analyse ergab:

	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Gluhverl.	Summe
1	10,47	1,64	1,20	0,31	1,99	1,19	4,55	99,72
2	7,36	2,39	1,71	0,70	2,24	2,23	6,30	101,60

mit der eines typischen *Löfs*, z. B. von Meissen, übereinstimmt. Mineralogisch ist dieser Staub vorwiegend zusammengesetzt aus Fetzen von Quarz und Thonsubstanz, dazu kommen seltene Silikate: Hornblende, Epidot, Turmalin, spärlicher Zirkon, etwas Orthoklas und Plagioklas, selten ein Glimmer, dazu noch Eisenglanz und Magnetit, vielleicht noch Granat und Apatit. Gedeignet Eisen war nicht, Kobalt und Nickel in geringsten Spuren vorhanden. Bezüglich der Abkunft des Staubes kann Skandinavien oder wahrscheinlicher unmittelbar nördlich vorliegende Diluvialgebiet angenommen werden.

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 1128 (Ausz.); Zeitschr. der deutsch. geol. Ges., Berlin 40, 138. — ²⁾ Chem. Centr. 1888, 1219 (Ausz.); Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt, Wien 38, 280.

³⁾ Ber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

G. Paijkull und W. C. Brögger¹⁾ haben Ihre²⁾ krystallographischen Bestimmungen des *Kaliumgermaniumfluorids* ausführlicher mitgetheilt.

Gerhard Krüfs³⁾ hat in dem Säuregemisch von *Euxenit* *Germaniumoxyd* aufgefunden. Zunächst wurden diese Säuren wiederholt mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaction ausgekocht, hierauf gewaschen und mit mehreren Litern frisch bereitetem Schwefelammonium bei 100° acht Tage in verschlossenen Gefäßen digerirt. Eine quantitative Untersuchung des Auszuges zeigte, daß derselbe kein Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän, Wolfram etc. enthielt; trotzdem hinterließ eine Probe nach dem Eindampfen und Glühen einen feuerfesten, weißen Rückstand, der in Schwefelammonium löslich war. Der Schwefelammoniumauszug wurde deshalb zusammen mit den Waschwässern nach Winkler's Vorschrift⁴⁾ auf Germanium verarbeitet. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwefelsaure Lösung ließ sich ein stark mit Schwefel verunreinigter Niederschlag von weißem Germaniumsulfid erhalten, aus welchem im Kohlensäurestrom der Schwefel herausdestillirt werden konnte, worauf ein kleiner Theil des Sulfids zunächst im Wasserstoffstrome bei gelinder Wärme reducirt wurde. Schwefelwasserstoff entwich und es setzten sich dicht hinter der erhitzten Stelle dünne Täfelchen, sowie ein gefiederter Krystallbeslag von *Germaniumsulfür* ab, welcher im auffallenden Lichte Metallglanz zeigte, im durchfallenden Lichte jedoch lebhaft roth erschien. Ein anderer Theil wurde stärker im Wasserstrom erhitzt, wobei eine krystallinische Masse von Germanium entstand, die sämmtliche diesem Metall zukommende Eigenschaften besaß. Eine kleine Quantität des letzteren wurde mit der achtfachen Menge trockenen Quecksilberchlorids vorsichtig erwärmt und auf diese Weise einige Tropfen des bei 86° siedenden Germaniumchlorids erhalten, das beim Eingießen in Wasser wieder reines Oxyd ausschied. Der Gehalt des Euxenits an Germanium beträgt nur ungefähr 1/10 Proc.

¹⁾ Zeitschr. Kryst. 15, 95 (Ausz.); Oefers. Sv. Vet. Akad. Förl. 1886, 30.
— ²⁾ JB. f. 1887, 467. — ³⁾ Ber. 1888, 131. — ⁴⁾ JB. f. 1886, 374; f. 1886, 40.

Es geht jedoch aus diesem Vorkommen die interessante Thatsache hervor, daß das Germanium thatsächlich im Stande ist, Titan zu vertreten und es daher möglich ist, das Germanium auch in anderen Titanmineralien nachzuweisen.

Metalle.

H. N. Morse und W. M. Burton¹⁾ empfahlen zur Beseitigung des jodsauren Kalis im Jodkalium die Lösung desselben mit Zinkamalgam zu kochen, wodurch das Jodat vollständig zu Jodid reducirt wird. Das zu diesem Zwecke wirksamste Zinkamalgam erhält man durch Schütteln von Zinkstaub mit Quecksilber bei Gegenwart von Weinsäure und Waschen mit Wasser.

L. Hugounenq und J. Morel²⁾ haben beim Verdunsten einer Sodälösung, welche Kaliumcarbonat und einen großen Ueberschuß von Jodkalium, gemischt mit Natriumphosphat und Chlornatrium enthielt, ein Natrium-Kaliumcarbonat, $\text{Na}_3\text{K}(\text{CO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, in großen, mehrere Gramm schweren, völlig durchsichtigen Prismen erhalten. Die Krystalle verwittern leicht an der Luft, schmelzen gegen 40° und lösen sich in ihrem gleichen Gewicht Wasser; sie gehören dem monosymmetrischen System an, $a : b : c = 0,7104 : 1 : 0,7800$; $\beta = 75^\circ 35'$. Die Verbindung läßt sich am wahrscheinlichsten als eine Mischung isomorpher Salze betrachten. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man Krystalle, die in ihrer Zusammensetzung wesentlich differiren. Die obige Verbindung ist wahrscheinlich $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, während die von Marguerite³⁾ und Marignac⁴⁾ beschriebenen Salze den Verbindungen $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ und $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entsprechen.

¹⁾ Am. Chem. J. 10, 321. — ²⁾ Compt. rend. 106, 1158; Bull. soc. chim. 19, 740. — ³⁾ JB. f. 1857, 138; Ann. Chem. 56, 220. — ⁴⁾ Vgl. Hug. JB. f. 1864, 182; Stolba, JB. f. 1865, 166; f. 1866, 156.

W. E. Hidden und J. B. Mackintosh¹⁾ beschrieben ein *Natriumsulfatchlorid*, *Sulfohalit*, das in den mächtigen Ablagerungen des Borax Lake in San Bernardino County, Californien, aufgefunden wurde. Es krystallisirt in schönen, mit schwach grünlichgelber Farbe durchsichtigen, rhombischen Dodekaedern, vom spec. Gewicht 2,489 und der Härte circa 3,5; es ist wenig löslich in Wasser und unveränderlich an trockener Luft. Zusammensetzung $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{NaCl}$.

F. A. Flückiger²⁾ machte im Anschluß an Seine³⁾ früheren Mittheilungen noch einige Angaben über *Lithiumcarbonat*. Concentrirt man eine Lithiumcarbonatlösung durch freiwilliges Verdunsten, so kann man in 45,57 Thln. Wasser höchstens 1 Thl. Lithiumcarbonat gelöst erhalten. Wird die siedende Lösung rasch von dem Ueberschuß des Carbonats abfiltrirt und auf 15° abgekühlt, so zeigt die Lösung ein spec. Gewicht von 1,0074 und enthält 1 Thl. Salz in 139 Thln. Wasser. Das Lithiumcarbonat erhält man am besten krystallisirt, wenn man seine bei 0° gesättigte Lösung langsam zum Sieden erhitzt; doch sind auch die so gewonnenen Krystalle immer noch zu klein, um einer Messung zugänglich zu sein.

A. Lagorio⁴⁾ hat das *überchlorsaure Lithium*, $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, krystallographisch untersucht. Das Salz wurde durch Auflösen von Lithiumcarbonat in Ueberschlorsäure gewonnen, zur Entfernung des Eisens mit etwas Kaliumcarbonat behandelt, filtrirt, mit überschüssiger, reiner Ueberschlorsäure gemengt und zur Trockne verdampft, sowie hierauf mittelst absoluten Alkohols von dem überschlorsauren Kalium, das darin unlöslich ist, geschieden. Bei rascher Krystallisation scheidet es sich in Form spröder Nadeln ab, bei langsamer Krystallisation bilden sich kurze, dicke Prismen. Von den 3 Mol. Wasser werden bei 100° zwei abgegeben. Das dritte Molekül geht erst bei 140 bis 150° fort. Die Krystalle gehören dem hexagonalen System an; die nadelförmigen Gebilde sind vielfach parallel verwachsen, die dickeren Prismen meistens

¹⁾ Sill. Am. J. [3] 36, 463. — ²⁾ Arch. Pharm. [3] 26, 543. — ³⁾ Jb. f. 1887, 469. — ⁴⁾ Zeitschr. Kryst. 15, 80.

rundum gut ausgebildet. Combinationen, $(10\bar{1}1)R$, $(01\bar{1}1) - R$, $(10\bar{1}0) \propto R$, $(1120) \propto P_2$ und $(22\bar{4}3) \frac{1}{3} P_2$ (selten und sehr klein); Axenverhältniß, $a : c = 1 : 0,7039$. Die Krystalle nähern sich in den Dimensionen denjenigen des überchlorsauren Baryums.

W. Dittmar¹⁾ hat das Verhalten der *Hydroxyde* und *Carbonate* des Baryums und der Alkalimetalle näher untersucht. Erhitzt man *Lithiumcarbonat* in einem gut schließenden Platintiegel im Wasserstoffstrome längere Zeit bei hoher Temperatur, so verliert es nach und nach alle Kohlensäure und verwandelt sich in reines *Lithion*. Dasselbe verbindet sich nur träge unter geringer Erhöhung der Temperatur mit Wasser. Das *Lithionhydrat*, das sich übrigens rascher und besser nach der alten Methode durch Zersetzen von Lithiumsulfat mit Baryhydrat erhalten läßt, bildet große, farblose Krystalle von der Zusammensetzung $LiOH \cdot H_2O$. Die Löslichkeit in Wasser ergibt sich aus der Interpolationsformel: $y = 6,6750 - 0,00346 t + 0,0003 t^2$, worin y den Procentgehalt von Li_2O in der bei t° gesättigten Lösung ausdrückt. Es ergibt sich daraus, daß das Lithion in seiner Löslichkeit näher dem Baryt als dem Kali oder Natron steht. Das Lithionhydrat verliert sein Krystallwasser schon bei 100° , bei Rothgluth geht auch das Hydratwasser fort und es hinterbleibt, wenn das Erhitzen im Wasserstoffstrome ausgeführt wurde, wasserfreies Lithiumoxyd. Das gleiche Verhalten zeigt auch das *Baryhydrat*, das sich bei Rothgluth im Wasserstoffstrome im Laufe von vier Stunden in reines *Baryumoxyd* überführen läßt. Das *Baryumcarbonat* verliert beim Erhitzen im Wasserstoff vor dem Gebläse fast alle Kohlensäure und verwandelt sich in reinen Baryt; beim Erhitzen im Stickstoffstrome findet dagegen kein Gewichtsverlust und somit auch keine Dissociation statt. Wendet man Soda an, so erhält man beim Glühen im Wasserstoff ein Gemenge von *Carbonat* und *Hydrat*, in welchem das letztere von 11,9 bis 20,035 Proc. wechselt. *Kaliumcarbonat* gab ein Product, in welchem 8,3 Proc. KOH nachzuweisen war. Beim *Natriumcarbonat* machte die Flüchtigkeit desselben einige

¹⁾ Chem. Soc. Ind. J. 7, 790.

Schwierigkeiten. Beim Erhitzen über der Bunsen'schen Flamme im Wasserstoffstrom entstand ein Gemenge, das sich nahezu durch die Formel $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + 0,1455 \text{ RbOH}$ ausdrücken liefs. Bei allen diesen Carbonaten trat beim Erhitzen im Stickstoffstrom keine Zersetzung ein.

O. Mügge¹⁾ bestätigte die von Wyruboff²⁾ erkannte monokline Krystallform des *Chlorbaryums*. Die früher als $\infty P\infty$ gedeutete, stets vorherrschende Fläche ist die Symmetrieebene; doch ist Annäherung an tetragonale Symmetrie vorhanden, was sich durch die annähernde Gleichheit der Axen a und c ausdrückt; es wird nämlich $a : b : c = 0,61775 : 1 : 0,65491$. Die beobachteten Flächen sind: $\infty P\infty$, $P\infty$, $-P\infty$, ∞P , ∞P^2 , P^2 , $2P^2$, P , die sich zu anscheinend tetragonalen Tafeln combiniren. Die besten Krystalle erhält man durch langsames Verdunsten der mit Salzsäure angesäuerten Lösung, aber auch durch langsames Abkühlen der heifs gesättigten, neutralen Lösung lassen sich 1 bis 2 mm dicke und bis 10 mm lange Krystalle erhalten. Fast alle Krystalle sind verzwilligt, theils nach OP, theils nach $\infty P\infty$. Die Blättchen der Handelswaare bauen sich meist aus zahllosen, sowohl nach OP, als auch nach $\infty P\infty$ verzwilligten Lamellen auf. Die Zwillingsbildung des Chlorbaryums ist dadurch von besonderem Interesse, als sie auferordentlich leicht durch Druck beziehungsweise Erhitzung hervorgerufen werden kann, und sich die dabei vollziehenden Umlagerungen bequem goniometrisch verfolgen lassen. Die von Lehmann³⁾ beschriebenen Mischkrystalle mit Chlorstrontium oder mit Chlorealcium konnten von ihm nicht erhalten werden, und ebenso wenig liefs sich nach Zusatz von Verdickungsmitteln, wie Gummi etc., ein besonderer Einfluß auf die Zwillingsbildung beobachten, wie seiner Zeit O. Lehmann vermuthete.

E. Rattenbury Hodges⁴⁾ hat nachgewiesen, dafs beim Einleiten von schwefliger Säure in Chlorbaryum ein auch in

¹⁾ Jahrb. d. Mineral. 1888, 131; Chem. Centr. 1888, 886; Zeitschr. Kryst. 14, 281 (Ausz.). — ²⁾ JB. f. 1886, 392. — ³⁾ JB. f. 1883, 5. — ⁴⁾ Chem. News 58, 128.

Salzsäure unlöslicher Niederschlag entsteht, woraus Er schließt, daß die gewöhnliche Angabe der Lehrbücher, daß *Baryumsulfat* in Salzsäure leicht löslich sei, nicht richtig ist. — G. Stillingfleet Johnson¹⁾ hat diese Versuche wiederholt; Dieser kam jedoch zu einem ganz anderen Resultat. Nach Ihm muß die Chlorbaryumlösung längere Zeit ausgekocht werden, damit aller Sauerstoff ausgetrieben wird, wenn man beim Einleiten von Schwefeldioxyd keinen Niederschlag erhalten will. Der von Hodges beobachtete Niederschlag bestand aus Baryumsulfat, der reine *schweflige Säure* ist in Säuren leicht löslich.

J. R. Hill²⁾ hat die *Löslichkeit des Strontiumnitrats in Alkohol* bestimmt. 1 Thl. wasserfreies Nitrat bedarf danach 4189 Thle. absoluten Alkohol und 199,87 Thle. gewöhnlichen rectificirten Spiritus zur Lösung bei 15°.

T. H. Norton und E. Twitchell³⁾ haben nach der Methode von Caron⁴⁾ eine *Zinkcalciumlegirung* darzustellen versucht. Die durch Zusammenschmelzen von geschmolzenem Chlorealcium, Zink und Natrium erhaltenen Legirungen enthielten im günstigsten Falle 6 bis 7 Proc. Calcium, und es war unmöglich, eine an Calcium reichere Legirung zu erhalten. Diese kleine Menge Calcium reicht jedoch hin, um den Schmelzpunkt des Zinks auf 440° zu erhöhen.

S. Glinka⁵⁾ hat im Innern von Stücken hydraulischen Cements kleine sechsseitige Täfelchen, welche sich als Drillinge erwiesen, sowie einfache rectangulär tafelförmige, wahrscheinlich rhombische Krystalle der Combination (010)(100)(011)(101); (101)(100) = 56° beobachtet. Die Krystalle enthalten außer Spuren von Eisenoxyd nur Kalk und entsprechen der Formel Ca(OH)₂; sie bestehen aus krystallisirtem *Calciumhydroxyd*.

A. Goldammer⁶⁾ hat die *Löslichkeit des Gypses* bestimmt. Entgegen früheren Angaben läßt sich eine Gypslösung von constanten Stärke schnell herstellen, wenn man 5 g Gypspulver mit

¹⁾ Chem. News 58, 155. — ²⁾ Pharm. J. Trans. [3] 19, 420. — ³⁾ Chem. News 57, 143. — ⁴⁾ JB. f. 1890, 119. — ⁵⁾ Zeitschr. Kryst. 14, 609 (Ausz.); B. d. l. soc. franç. d. Min. (1887) 10, 63. — ⁶⁾ Chem. Centr. 1888, 708, 9 (Ausz.); Pharm. Centralhalle 29, 193, 215.

250 ccm destillirtem Wasser mehrmals kräftig schüttelt und nach fünf Minuten, während die Mischung auf gleicher Temperatur erhalten wurde, durch ein trockenes Filter giest. Auf diese Weise wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt. 1 Thl. wasserfreies Calciumsulfat wird gelöst von Thln. Wasser bei:

Temperatur	Gyps, gefällt	Gyps, gefällt, Handelswaare	Gepulvertes Marienglas
0°	561,5	558	557,5
15	497,5	497,5	493
30	475	475	470
45	473,5	474,5	470,5
60	484	486,5	483
75	507,5	508	503
90	533,5	530	534
100	556	557	554,5

Nach G. A. Raupenstrauch¹⁾ ist die Methode zur Bestimmung der *Löslichkeit des Gypses*, wie sie Goldammer (oben) anwendete, für praktische Zwecke ausreichend, für die Entscheidung der Frage der thatsächlichen Löslichkeitsverhältnisse genügt sie dagegen nicht. Er weist auf die zahlreichen Angaben über die Löslichkeit des Gypses in der Literatur²⁾, sowie auf die schon von Erlenmeyer³⁾ und Marignac⁴⁾ besprochene größere Löslichkeit des gebrannten Gypses hin, welche nach Geuther⁵⁾ in der Bildung eines löslicheren Salzes der Monoschwefelsäure ihren Grund hat, das beim Stehen mit Wasser sich wieder in das Salz der Dischwefelsäure verwandelt und dadurch die Löslichkeit des gewöhnlichen Gypses zeigt. — A. Goldammer⁶⁾ bemerkt dazu, daß es namentlich der noch nicht todtegebrannte Gyps ist, welchem die Eigenschaft zukommt, übersättigte Lösungen zu bilden, und daß daher die Annahme von der größeren Löslichkeit des todtegebrannten Gypses als Calciummonosulfat nicht zutrifft.

¹⁾ Chem. Centr. 1868, 821 (Ausz.); Pharm. Centralhalle 29, 229; vgl. JB. f. 1885, 99. — ²⁾ Marignac, JB. f. 1873, 44; Dröze, JB. f. 1877, 74; vgl. auch Gmelin, Handb. d. Chem., Bd. 2, Abth. 1, 387 u. ff. — ³⁾ JB. f. 1873, 254. — ⁴⁾ JB. f. 1873, 44. — ⁵⁾ JB. f. 1883, 1239. — ⁶⁾ Chem. Centr. 1888, 1199 (Ausz.); Pharm. Centralhalle 29, 375.

F. Becquerel ¹⁾ hat Seine ²⁾ Beobachtungen über die Bereitung von phosphorescirenden Sulfiden des Calciums und Strontiums fortgesetzt. Calcinirt man möglichst reinen kohlensauren Kalk mit Schwefel, so erhält man ein Calciumsulfid, das, obgleich im Phosphoroskop schwach leuchtend, doch keine dauernde Phosphorescenz besitzt, wenn man es dem Lichte aussetzt und dann in ein dunkles Zimmer bringt. Setzt man jedoch dem kohlensauren Kalke Spuren von Soda oder einem anderen Natriumsalz hinzu, so leuchtet das damit dargestellte Calciumsulfid mit lebhaftem, andauerndem, grünem Lichte. Setzt man andererseits etwas von einer Mangan- oder Wismuthverbindung zu dem reinen, kohlensauren Kalke, so zeigen die nach der Calcination mit Schwefel erhaltenen Sulfüre nur schwache Phosphorescenz, hat man jedoch vorher $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. Soda hinzugefügt, so geben sie mit glänzendem, gelbem oder blauem Lichte phosphorescirende Substanzen. Lithion wirkt auf den kohlensauren Kalk wie Natron, und man kann, durch Zusatz einiger Procente Lithiumcarbonat, auch ohne Zusatz von Soda zu schön grün phosphorescirenden Substanzen gelangen. Kali übt nur eine geringe Wirkung aus, und wenn sie stattfindet, so kann dieselbe zum Theil auf den Natrongehalt zurückgeführt werden. Es geht daraus hervor, daß die Anwesenheit von Natron oder eines Alkalisalzes nothwendig ist um eine lebhafte Phosphorescenz hervorzubringen und es erklärt sich auch aus dieser Thatsache, warum Austernschalen sich zur Herstellung solcher phosphorescirenden Mischungen besonders eignen. Bei der Calcination der Austernschalen oder anderer Muscheln erhält man manchmal eine feuerroth phosphorescirende Masse, die man mit Mischungen von reinem Kalk niemals erhält. Setzt man jedoch dem kohlensauren Kalke eine sehr geringe Menge, $\frac{1}{10}$ Proc., oder wenn sich Spuren von Natriumcarbonat befinden, $\frac{1}{20}$ Proc. Rubidiumcarbonat hinzu, und calcinirt ihn wieder mit Schwefel, so erhält man eine Masse, welche zum Theil mit dieser rothen Farbe leuchtet, während andere Partien, welche in Berührung mit dem Tiegel sich befanden, ein grünes

¹⁾ Compt. rend. 107. 892. — ²⁾ JB. f. 1876, 395; 1877, 353.

Licht ausstrahlen. Das *Strontiumsulfür* verhält sich ganz ähnlich. Aus reinem Strontiumcarbonat dargestellt, leuchtet es schwach bläulichgrün; wird es jedoch aus einem mittelst Sodaausgang gefällten Strontiumcarbonat gewonnen, oder setzt man etwas Natriumcarbonat oder Lithiumcarbonat hinzu, so zeigt es eine intensive grüne Phosphoreszenz. Das mit Lithiumcarbonat dargestellte Präparat besitzt eine schwach gelbliche Farbe. Unter den Substanzen, welche die Phosphoreszenz des Schwefelstrontiums beeinflussen, gehört auch noch das *Schwefelantimon*; dagegen heisst sich mit Rubidiumcarbonat keine besondere Wirkung constatiren. Das mit Hilfe von kaustischem Strontian und Schwefel gewonnene Sulfür giebt die schon von Ihm beschriebene schön violettblau phosphorescirende Substanz.

H. N. Warren¹⁾ hat die *Einwirkung des Ammoniaks auf Magnesium* näher untersucht. Wird Magnesium noch unterhalb der Rothgluth in einem Strome von trockenem Ammoniakgas erhitzt, so erleidet es scheinbar keine Veränderung. Bei näherer Untersuchung zeigt sich jedoch, dass es nicht mehr unterhalb der Rothgluth schmilzt und beim Anzünden unter heftigen Decrepitationen verbrennt. Steigert man die Hitze während des Durchleitens bis zur Rothgluth, so verwandelt es sich nach und nach in ein orangegelbes Pulver, das bei allen Temperaturen unveränderlich ist und auf Zusatz von Natronlauge zu einer angesäuerten Lösung Ammoniak entwickelt. Er lässt es noch dahingestellt, ob hier eine allotropische Modification oder ein *Nitrid des Magnesiums*²⁾ vorliegt. Wie es scheint, wird durch Spuren von Wasserdampf die Bildung dieses Körpers begünstigt.

Nach W. Hempel³⁾ lässt sich *wasserfreies Chlormagnesium* darstellen, wenn man das krystallisirte wasserhaltige Salz in einem Salzsäurestrome erhitzt. Zur Darstellung im Kleinen kann man sich eines gewöhnlichen Rose'schen Tiegels bedienen, im Grofsen würde die Darstellung mit geringen Unkosten möglich sein, wenn man zwischen den Sulfatofen und den Condensations-

¹⁾ Chem. News 58, 297. — ²⁾ Vgl. Mallet, JB. f. 1878. 241. —

³⁾ Ber. 1888, 897.

einrichtungen für die Salzsäure einen passenden Abdampfofen für Magnesiumchlorid einschaltete.

P. Hautefeuille und A. Perrey¹⁾ haben eine Mittheilung über die mineralisirende Wirkung der *Schwefelalkalien* und über die Darstellung des *Cymophans* gemacht. Schon Gaudin²⁾ hatte den Korund erhalten, als Er eine Mischung von Alaun und Kohle im Schmiedefeuer erhitze. Sie haben diese Versuche in verschiedener Weise variirt. Die mineralisirende Wirkung der Schwefelalkalimetalle äußert sich auf die *Thonerde* schon bei einer Temperatur, welche die beginnende Rothgluth nicht übersteigt, bei welcher somit das Lösungsmittel noch keine merkbare Dampftension besitzt. Meßbare Krystalle von *Korund* werden jedoch erst bei hoher Temperatur erhalten. Das Gewicht der erhaltenen Krystalle ist immer geringer als das der angewandten Thonerde, indem sich schwefel- und alkalihaltige Verbindungen bilden, welche sich verflüchtigen, oder in die Kohletiegel, die allein verwendbar sind, einsickern oder sich auflösen, wenn man die Krystalle von ihrer Schmelzmasse zu trennen versucht. Ein Zusatz von Alkalicarbonat hemmt die krystallisirende Wirkung und die Menge der in lösliche Verbindungen übergehenden Thonerde vergrößert sich. Wie die Thonerde löst sich auch die *Beryllerde* in alkalischen Sulfüren bei einer Temperatur, welche die Rothgluth nicht überschreitet; man kann zwar auch nicht alle Beryllerde im krystallisirten Zustande erhalten, aber der Verlust ist weniger beträchtlich als bei der Thonerde, auch verzögert der Zusatz von Alkalicarbonat nicht merkbar die krystallisirende Wirkung des Sulfürs. Die *Beryllerdekrystalle* sind farblos, durchsichtig; ihre Form ist gewöhnlich die eines hexagonalen Prismas, modificirt durch Flächen an den Kanten von einer seiner Grundflächen herrührend. Unter dem Einfluß einer höheren, der Entwickelung von hemiëdrischen Flächen günstigen Temperatur, besitzen die in Natriumsulfür entstehenden Krystalle als vorherrschende Form den Rumpf einer spitzen Pyramide; diejenigen, welche in Schwefelkalium entstehen, haben die Form eines sechs-

¹⁾ Compt. rend. 100, 487. — ²⁾ JB. f. 1857, 154.

seitigen Prismas mit aufgesetzten Pyramidentflächen, welche parallel der Basis gestreift sind. Findet die Krystallisation in einer Mischung des Sulfürs und Alkalicarbonats statt, so erhält man ein Haufwerk von Tafeln oder treppenförmig an einander gereihter Prismen. Eine Mischung von *Thonerde und Beryllerde*, mit einem Alkalisulfid erhitzt, giebt eine krystallisirte Verbindung von der chemischen Zusammensetzung und den krystallographischen Eigenschaften des *Cymophans*. Es sind orthorhombische Blättchen, farblos, durchscheinend oder schwach opalisirend, von lebhaftem Diamantglanz und schönen Perlmutterreflexen. Die bei der Schmelztemperatur des Stahles erhaltenen diamantglänzenden Blättchen zeigen zarte, rechtwinkelige, gitterförmige Streifung; die bei der Schmelztemperatur des Kupfers gewonnenen perlmutterglänzenden Blättchen zeigen deutliche Streifen, welche der kleinen Diagonale des Grundprismas parallel laufen. Zur Darstellung des *Cymophans* erhitzt man zweckmäfsig 40 Thle. Beryllerde mit 650 Thln. Kaliumsulfat und 150 Thln. Kohle vier Stunden lang auf Kupferschmelztemperatur. Die sich leicht ablösende Schmelze wird mit angesäuertem Wasser zertheilt, gewaschen, die überschüssige Beryllerde durch Digestion mit Schwefelsäure und die Kohle durch Glühen entfernt; man erhält 80 Thle. Cymophan frei von Korund. Den letzteren erhält man immer, wenn man eine Mischung von Beryllerde mit überschüssiger Thonerde in Berührung mit Alkalisulfiden erhitzt. Je geringer die Menge der Beryllerde, um so seltener sind die unter den Korundkrystallen vorhandenen Cymophankrystalle; sehr geringe Mengen an letzteren lassen sich noch leicht mit Hülfe des polarisirten Lichtes auffinden. Ist Beryllerde im Ueberschufs, so erhält man Cymophan und krystallisirte Beryllerde: ein Zusatz von Carbonat vermindert die Bildung des Cymophans und vermehrt die der Beryllerde. Erhitzt man z. B. ein Gemenge von 100 Thln. unreiner Beryllerde mit 135 Thln. Thonerde, 375 Thln. Kaliumsulfat, 95 Thln. Zuckerkohle und 470 Thln. Natriumcarbonat bei dunkler Rothgluth etwa acht Stunden, erschöpft die Schmelze mit verdünnter Essigsäure, so erhält man 89 Thle. krystallisirte Beryllerde und 7,25 Thle. Cymophan. Da letzterer in Schwefelsäure

unlöslich ist, die Beryllerde aber löslich, so kann man auf diese Weise sich eine Lösung vollkommen *reiner Beryllerde* verschaffen.

Dieselben ¹⁾ haben auch krystallisirte Verbindungen der *Kieselsäure mit Beryllerde* dargestellt. Die Bestandtheile eines *Leucits* mit Thonerde oder Beryllerde als Basis werden beim Ersetzen mit überschüssigem Kaliumvanadat auf 600 bis 800° leicht mineralisirt. Die Krystalle besitzen alle dieselbe Form, nämlich die eines Ikositetraëders. Das Verhältniß zwischen Thonerde und Kali in den Thonerdeverbindungen ist wie 1 : 1, zwischen Kali und Kieselsäure wie 1 : 4 bis 5. In den Beryllerdeverbindungen ist das Verhältniß zwischen Beryllerde und Kali ein schwankendes. Die Kieselsäure findet sich in den Beryllerdeverbindungen in einem Verhältniß zum Kali, welches zwischen 4,5 und 4,9 liegt, indem wahrscheinlich die zugleich gebildeten Tetra- und Pentasilikate zusammenkrystallisiren. Eine *Verbindung* von 4 SiO₂ auf 1 K₂O und 1 Be₂O₃ ²⁾ erhält man durch rasches Zusammenschmelzen der Bestandtheile bei hoher Temperatur und langsames Nachglühen. Die erhaltene Masse zeigt die Form des Ikositetraëders und wirkt in dünnen Schichten schwach auf das polarisirte Licht. Sie haben ferner eine Reihe von *Silicaten* dargestellt, welche gleichzeitig *Beryllerde* und *Thonerde* enthielten. Ihre Form ist stets die des Ikositetraëders. In den durchsichtigen und homogenen Krystallen schwankt das Verhältniß zwischen SiO₂ : K₂O von 4,5 bis 4,8, das Verhältniß R₂O₃ : K₂O von 0,75 : 1, das Verhältniß Al₂O₃ : Be₂O₃ von 5 : 1,75. Alle diese Krystalle schmelzen leicht. Sodann haben Sie in neutralem Kaliumvanadat *Silicate* krystallisiren lassen, welche zugleich *Beryllerde* und *Eisenoxyd* enthielten, und die wie der eisenhaltige Leucit auch noch in der Form des Ikositetraëders krystallisiren. Erhitzt man neutrales *Kaliumvanadat* mit einer Mischung von 1 Mol. *Thonerde* und 1 Mol. *Kieselsäure* ohne Zusatz von Kaliumcarbonat, so erhält man Krystalle von *Orthoklas*; ersetzt man die Thonerde durch Beryllerde, so bekommt man Ikositetraëder. Wendet man gleichzeitig Thonerde und Beryllerde an, so erhält man fast aus-

¹⁾ Compt. rend. 107, 786. — ²⁾ Be = 13,9.

schliesslich ein Product von homogener Dichte, von vollkommen durchsichtigen prismatischen Krystallen gebildet, deren Zusammensetzung sehr genau der Formel $6\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ entspricht, worin allein das Verhältniss zwischen Al_2O_3 und Be_2O_3 wechselt. In den Verbindungen mit Kaliumsilikat kann die *Beryllerde* in allen Verhältnissen durch die Sesquioxyde des Eisens und Aluminiums ersetzt werden; sie spielt daher selbst die Rolle eines Sesquioxyds. In anderen Verbindungen scheint jedoch die Beryllerde die Rolle eines Protoxyds zu spielen, als ob diese Base im Stande wäre, je nach der Natur der Verbindung bald das eine, bald das andere Oxyd zu vertreten.

P. Hautefeuille und A. Perrey¹⁾ haben unter Anwendung der mineralisirenden Wirkung der alkalischen Vanadate, Wolframate und Molybdate²⁾ die künstliche Darstellung des *Phenacits* und des *Smaragds* erreicht. Zur Darstellung des Phenacits mischt man innig 4,8 g Kieselsäure, 1,5 g Beryllerde, 20 g Lithiumvanadat und 1,5 g Lithiumcarbonat und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel in einer Muffel zwischen 600 bis 700° 15 Tage lang. In der krystallisirten Masse findet man ein Haufwerk von Krystallen des Phenacits, des Quarzes, des Tridymits und Lithionfeldspathes. Eine Behandlung mit Wasser und verdünnter kalter Fluorwasserstoffsäure reicht hin, um den Phenacit vollständig zu isoliren. Wurde die Einwirkung der Wärme lange genug fortgesetzt, um die Zersetzung des Lithionfeldspathes herbeizuführen, so findet sich die ganze Menge der angewandten Beryllerde in dem erhaltenen Phenacit. Die Krystalle dieses künstlichen Silicats sind rhomboëdisch mit einem Winkel zwischen 116° 25' und 116° 45', die des natürlichen 116° 36'. Eine Spur von Vanadin-oxyd ertheilt ihnen eine grünliche Farbe; sie werden von Säuren nicht angegriffen, widerstehen jedoch nicht einer verlängerten Wirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure. *Smaragd* erhält man, indem man 12,506 g Kieselsäure, 3,580 g Thonerde, 2,640 g Beryllerde und 0,600 g Chromoxyd mischt und in einem Platintiegel mit 92 g saurem Lithiummolyb-

¹⁾ Compt. rend. 106, 1800. — ²⁾ Vgl. Hautefeuille, JB. f. 1877, 1336.

lat (2,5 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Li_2O) bedeckt und das Ganze in einer Muffel bei schwacher Rothgluth erhitzt, die zum Schmelzen des Molybdäts eben erforderlich ist. Nach 24 Stunden erhöht man die Temperatur auf 800° und erhält sie constant 14 Tage lang. In der ersten Phase der Operation bildet sich eine in Octaedern krystallisirte Lithiumverbindung, in welcher die Molybdänsäure als constituirender Bestandtheil zugegen ist. Bei der Temperatur von 800° erscheint der Smaragd in isolirten Krystallen, welche sich auf Kosten der octaëdrischen Krystalle vermehren. Nach dem Verschwinden der Lithiumverbindung fahren die größeren Smaragdkrystalle fort, sich auf Kosten der kleineren zu vergrößern. Durch einfache Behandlung mit Wasser zerfällt die geschmolzene Masse und läßt beinahe alle Smaragdkrystalle isolirt erhalten. Nur einige bleiben durch eine feldspathartige Verbindung zusammengekittet, welche man jedoch leicht mittels Fluorwasserstoff beseitigt. Die herrschende Form der Krystalle ist das hexagonale Prisma, ihre Dichte war 2,67; ihre Zusammensetzung entsprach der berechneten. Die Krystalle sind ohne Zusatz von Chromoxyd farblos, es gelingt jedoch leicht, durch Zusatz von Eisenoxyd gelbgrünliche, durch Chromoxyd grün gefärbte Präparate zu erhalten.

E. M. Dana¹⁾ machte eine vorläufige Mittheilung über ein neues Mineral, *Beryllonit*, von noch unbekanntem Fundort. Es findet sich in flächenreichen, rhombischen Krystallen, durch dessen annähernde Messungen Axenhältnisse 0,57:1:0,94 festgestellt werden konnten. Spec. Gewicht 2,84. Eine von H. L. Wells ausgeführte Analyse führte zu der Formel NaBePO_4 .

Samuel L. Penfield²⁾ hat den *Bertrandit*³⁾ vom Mt. Antero, Colorado, untersucht. Das bisher nur im Pegmatit in Frankreich und im böhmischen Feldspath angetroffene *berylliumhaltige Mineral* kommt mit Beryll und Quarz in 5 mm langen, 2 mm breiten und 0,2 bis 0,4 mm dicken rectangulären Tafeln von eigenthümlich hemimorphem Aussehen vor. Spec. Gewicht 2,598. Nach Ihm ist

¹⁾ Sil. Am. J. [3] 36, 290. — ²⁾ Dasselbat, S. 52. — ³⁾ Bertrand, 1880; Des Cloizeaux, 1882; Damour, 1883; in den JB. nicht übergegangen.

in Uebereinstimmung mit Des Cloizeaux das rhombische System mit den Axenverhältnissen 0,5953 : 1 : 0,5723 anzunehmen, während Scharizer¹⁾ für die Krystalle ein monoklines System angenommen hatte. Die Analyse ergab:

Si O ₂	Be O	Ca O	H ₂ O
51,8	39,6	1,0	8,4
50,4	42,0	—	7,6

wie es die Formel $H_2 Be_4 Si_2 O_9$ verlangt.

A. Lacroix²⁾ hat durch Erhitzen eines Gemenges von Kryolith mit einem Silikat im Platintiegel, der sich in einem größeren befand, dessen Deckel nicht vollständig schloß, *Korundkrystalle* erhalten; die bis zu $\frac{1}{2}$ cm langen, hexagonalen Tafeln setzen sich zwischen beiden Tiegeln ab. Mengt man ein Berylliumsalz mit dem Kryolith, so erhält man kleine Krystalle von den Eigenschaften des *Chrysoberylls*; bei Zusatz von etwas Chromchlorür solche von grüner Farbe, welche, wie die des *Alexandrits*, bei künstlicher Beleuchtung verschwindet.

E. Fremy und A. Verneuil³⁾ haben der französischen Akademie Proben von nach Ihrer⁴⁾ Methode dargestellten *Rubine* vorgelegt, welche sich durch vollkommen regelmässige Ausbildung auszeichnen und in allen Eigenschaften den natürlichen gleichen. Diese Regelmässigkeit der Ausbildung und die leichte Isolirbarkeit aus der Schmelzmasse, welche porös ist und schon in kochendem Wasser leicht zerbröckelt, haben Sie hauptsächlich durch geeignete Führung des Feuers beim Schmelzen erzielt. — Des Cloizeaux⁵⁾ hat diese künstlichen Krystalle mit den natürlichen krystallographisch verglichen. Je nach der Darstellung weichen die vorherrschenden Formen von einander ab. Bei einer Operation findet man überhaupt nur einfache Krystalle mit stark spiegelnden Flächen, in denen das primitive Rhomboëder mit einer dreieckigen Grundfläche überwiegt; einige zeigen an einem oder zwei ihrer Winkel, seltener an drei kleine Flächen, die am

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 675. — ²⁾ Zeitschr. Kryst. 14, 621; Bull. soc. franç. Min. 1887, 10, 167. — ³⁾ Compt. rend. 106, 565. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 472. — ⁵⁾ Compt. rend. 106, 567.

ist bekannt, aber neu am Korund sind. Eine andere Operation gab grössere Krystalle, an denen hauptsächlich die Grundfläche als mehr oder weniger ungleiches Hexagon entwickelt ist. In anderen Krystallen begegnet man vorherrschend einem gleich sehr schmalen Prisma. Eine Vergleichung der Winkelverhältnisse dieser Krystalle mit den natürlichen ergab grosse Übereinstimmung, die beobachteten Abweichungen rühren davon her, dass trotz der anscheinend vollkommenen Form der künstlichen Krystalle doch einige Flächen, wie die Grundfläche, keine ganz genaue Spiegelungen geben.

Nach St. Meunier¹⁾ erhält man durch fünf- bis sechsstündiges Glühen einer Schicht *Magnesia*, dann eines Gemenges von *Aluminium* und *Kryolith*, endlich eines solchen von *Thonerde* und *Magnesia* in einem Graphittiegel in starkem Koksfeuer die Schmelze kleine Octaëder mit allen Eigenschaften des natürlichen. Auf Zusatz einer kleinen Menge Chromsäure besitzen die Krystalle die Farbe des *Rubins*. Lässt man hierbei das Chloraluminium weg und wendet nur Kryolith an, so erhält man auch bei grossem Ueberschuss von *Magnesia* nur *Korund*. Ebenfalls erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und *Magnesia* in einem geschlossenen, mit Flussspath ausgefütterten Graphittiegel. Pulverisirter Magnesit mit Kryolith giebt eine Schmelze, in welcher krystallisirtes Fluormagnesium und Korund zu erkennen sind. Wird letzterem Gemenge ein Ueberschuss an Thonerde zugefügt, so erhält man ausser Korund weisse Nadeln, welche wahrscheinlich ein *basisches Magnesiumaluminat* vorstellen. *Gahnit* bildet sich in violetten Krystallen, wenn man *Chromoxyd* mit Thonerde, Kryolith und Chloraluminium schmilzt. *Hercynit* wurde aus *Eisenspath* und den drei oben genannten erhalten, daneben entsteht häufig blätteriger *Eisenglanz*. *Chromoxyd* und *Eisenchlorür*, in einem mit Kryolith ausgefütterten Tiegel erhitzt, giebt ein blätteriges Aggregat von krystallisirtem *Chromoxyd* mit kleinen, schwarzen Körnchen von *Chromit*. *Mangansuperoxyd* und Kryolith geben eine krystallinische Masse, in

¹⁾ Bull. soc. franç. Min. (1887) 10, 187; Zeitschr. Kryst. 14, 630 (Ausz.).
Monatsschr. f. Chem. u. s. w. für 1888.

welcher sich *Korund* in grossen Lamellen, braune Krystalle eines *Manganaluminats* und endlich schwarze, octaëdrische Krystalle, wahrscheinlich von *Braunit* nachweisen lassen.

H. Lescoeur und D. Mathurin¹⁾ haben den besonders von Maumené²⁾ angefochtenen Krystallwassergehalt der *Alaune* dadurch ermittelt, daß Sie abgewogene Mengen mit entwässertem Bleioxyd erhitzen und auf diese Weise einen Verlust an Schwefelsäure vermeiden. Ihre Analysen ergaben bei allen untersuchten Alaunen einen constanten Wassergehalt von 12 Molekülen. Bezüglich der von Ihnen untersuchten Dissociation der *Alaune* sei auf den theoretischen Theil dieses Berichtes (S. 336) verwiesen.

Nach F. Klepatschowsky³⁾ hat der nach Polis'⁴⁾ Methode dargestellte *kubische Alaun* die Formel des gewöhnlichen, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$, und nicht die eines basischen Salzes, wie häufig⁵⁾ angenommen wird. Die Darstellung des kubischen Alauns nach der Methode von Sieffert⁶⁾ (Krystallisation der mit $\frac{1}{12}$ Thln. Kalk gekochten Alaunlösung) wollte ihm nicht gelingen.

C. Böttinger⁷⁾ hat durch Erhitzen eines Gemisches von *schwefelsaurer Thonerde* und *Kochsalz*, in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140°, ein *basisches Aluminiumsulfat*, $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 6 H_2O$ ⁸⁾, erhalten, das sich als schweres, weißes Pulver absetzt. Seine Zusammensetzung nähert sich der des natürlich vorkommenden *Aluminits*, doch besitzt es andere Eigenschaften als dieser. Es löst sich weder in Wasser noch in Essigsäure und ist selbst in heisser Salzsäure nur spärlich löslich. Beim Erhitzen auf 100° verliert es nur Spuren von Wasser, beim schwachen Glühen sodann 2 Mol., erst bei heller Gluth geht alles Wasser fort, zugleich aber auch Schwefelsäure; die letztere entweicht jedoch auch beim heftigsten Glühen nicht vollständig.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 50, 93. — ²⁾ JB. f. 1886, 398; vgl. auch Reissieu, JB. f. 1887, 473; Juttke, Dasselbst. — ³⁾ Ber. (Ausz.) 1888, 591; Journ. der russ. chem. phys. Gesellsch. 1888 [2], 116. — ⁴⁾ JB. f. 1880, 288. — ⁵⁾ Vgl. Persoz, JB. f. 1849, 265; Chem. Technol. von Wagner-Fischer, 12. Aufl., S. 365. — ⁶⁾ Gmelin-Kraut, Handb., 6. Aufl. 2. 1. Abth. 667. — ⁷⁾ Ann. Chem. 244, 224. — ⁸⁾ Vgl. Athanaseso, JB. f. 1886, 336.

R. W. Emerson Macivor¹⁾ berichtete über das Vorkommen von *Alaunstein* (Alunit) und *Schwefel* in der Grafschaft Gloucester, Neu-Süd-Wales.

Nach K. J. Bayer²⁾ verbindet sich *Thonerde mit Natron* beim Glühen am leichtesten im Verhältniß $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$; die Lösung der Schmelze in Wasser zersetzt sich leicht unter Abcheidung eines Hydrats, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bis in derselben $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ im Verhältniß von 1 : 6 sich befindet, worauf sich keine Thonerde mehr abzuscheiden vermag. Lösungen, die $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2$ enthalten, zersetzen sich nicht von selbst, wohl aber, sobald etwas Kohlensäure eingeleitet und dadurch etwas Hydrat abgeschieden oder ein derartig gewonnenes Hydrat in die Lösung gebracht wird. Gallertiges Hydrat oder fein pulverige Körper wirken dagegen die Abscheidung von Thonerde nicht. Auch erst ist die Zersetzung beendet, sobald das Verhältniß 1 : 6 erreicht ist. Es scheint daraus die Existenz *verschiedener Modificationen der Thonerde* hervorzugehen.

J. H. Collins³⁾ hat eine Untersuchung über die Natur und den Ursprung der Thone unter Angabe zahlreicher Analysen in englischen und zwei böhmischen *Kaolinen* ausgeführt, auf welche hier verwiesen sei.

G. Krüfs und L. F. Nilson⁴⁾ halten gegenüber den Einwendungen von G. H. Bailey⁵⁾ Ihre⁶⁾ früheren Angaben über die Komponenten der Absorptionsspectren erzeugenden *seltenen Erden*, zu denen die früher als Elemente betrachteten Körper *Holmium*, *Erbium*, *Samarium* und *Didym* zusammengesetzte Substanzen sind, aufrecht, was G. H. Bailey⁷⁾ zu einer neuen Entgegnung veranlaßt, die von Krüfs und Nilson⁸⁾ nicht unerwidert bleibt.

P. Kiesewetter und G. Krüfs⁹⁾ haben im Anschluß an die Untersuchungen von G. Krüfs und L. F. Nilson¹⁰⁾ über die Absorptionsspectren erzeugenden *seltenen Erden* auch noch andere,

¹⁾ Chem. News 57, 64. — ²⁾ Chemikerztg. 12, 1209; Chem. Centr. 1888, 377 (Ausz.); Monit. scientif. [4] 2, 1456. — ³⁾ Mineral. Mag. 7, 204; Chem. Centr. 1889, 940 (Ausz.). — ⁴⁾ Ber. 1888, 585. — ⁵⁾ JB. f. 1887, 474. — ⁶⁾ Dasselbst. — ⁷⁾ Ber. 1888, 1520. — ⁸⁾ Ber. 1888, 2019. — ⁹⁾ Ber. 1888, 2310; Chem. News 58, 75, 91. — ¹⁰⁾ JB. f. 1887, 474 und oben.

solche Erden enthaltenden Mineralien auf ihre Bestandtheile untersucht. Zunächst den *Ytrotitanit* oder *Keilhanit* von Hitterö und den *Gadolinit* von Hitterö. Der fein pulverisirte Mineral wurde im Perrot'schen Ofen mit der vierfachen Menge eines Gemisches von Soda und Schwefelblumen zusammengeschmolzen, eventuell Germanium aus dem Mineral ausziehen zu können. Die Schmelze sodann mit Wasser ausgelaugt und das Filtrat nach der Vorschrift von Winkler¹⁾ auf Germanium untersucht. Der Rückstand aber mit der vierfachen Menge sauren Kaliums geschmolzen. In dem wässerigen Auszug dieser Schmelze ließen sich die seltenen Erden des Ytrotitanits. Aus salzsaurem Kalium mittelst Oxalsäure gefällt, hinterließen die gemischten Oxalate nach dem Trocknen und Glühen ein weißgraues Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. Die geglühten Oxyde lösten sich nur schwer in Salpetersäure und wurden erst nach häufigem Erhitzen mit concentrirter Säure allmählich vollständig in Lösung gebracht; die Lösung, welche durch wiederholtes Abdampfen und Wasser von freier Salpetersäure befreit wurde, zeigte das charakteristische Spectrum.

¹⁾ JB. f. 1886, 374.

Keilhaut von Arendal.

Beobachtete Wellenlänge	Wellenlänge, von Kruss und Nilson beobachtet	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
633,1	634,0	Tm	sehr schwach als Thuliumlinie, durch Vergleich mit Tm aus Thorit von Arendal identificirt.
654,4	654,7	Er_a	schwach.
590,3	579,2	Di_γ	ziemlich schwach.
575,3	575,4	Di_γ	schwach, schwächer als $\lambda = 579,2$.
542,7	542,6	X_β	sehr schwach.
539,3	539,9	?	sehr schwach. Beobachtet in den Spectren des Holmiummaterials und durch directen Vergleich identificirt.
523,0	523,1	Er_β	ziemlich stark.
521,3	521,5	Di_δ	stark, stärker als $\lambda = 579,2$; neuer Beweis für die Verschiedenheit von Di_γ und Di_δ .
485,9	485,5	X_δ	ziemlich schwach, bedeutend stärker als X_γ .
452,0	452,6	X_ϵ	stark, stärker als X_δ .

Bemerkenswerth ist, daß *Samarium* unter den Keilhauterden nicht beobachtet und nur acht Bestandtheile der Di -, Er -, Tm - und X -Erden aufgefunden wurden. Am intensivsten waren die Linien $Di_\delta = 521,5$ und $X_\epsilon = 452,6$ zu beobachten. Das isolirte Auftreten der Linie X_ϵ ist ein weiterer Beleg von der Zusammensetzung der Soret'schen Erde X . — Der Gadolinit aus Rittö wurde, fein gepulvert, mehrere Male mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht und dadurch vollkommen aufgelöst. Die Oxalate lieferten ein stark gelb gefärbtes Pulver, dessen Lösung in Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeengt und wiederholt mit Wasser abgedampft wurde. Die Lösung zeigte das folgende Spectrum:

Beobachtete Wellenlänge	Wellenlänge, von Krüss und Nilson beobachtet	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
727,8	728,3	Di_a	ziemlich stark.
690,7	690,5	Di_x	sehr schwach.
683,7	684,0	Tm_a	schwach.
673,5	—	?	sehr schwach.
653,1	654,7	Er_a	ziemlich schwach, durch Vergleich identificirt mit Er_a .
641,7	640,4	X_a	schwach.
605,5	—	?	äußerst schwach.
592,9	591,5	Di	äußerst schwach.
580,3	597,2	Di_y	sehr stark.
575,3	575,4	Di_y	stark.
542,8	542,6	X_β	sehr schwach.
539,3	539,9	?	schwach, stärker als $\lambda = 542,6$.
522,9	523,1	Er_β	stark.
520,9	521,5	Di_β	ziemlich stark.
511,2	512,2	Di_i	schwach.
485,9	485,5	X_β	ziemlich stark.
476,6	477,7	Sm_β	sehr schwach.
452,2	452,6	X_γ	sehr stark.
441,1	444,7	Di_i	kaum sichtbar.
428,2	428,5	X_η	sehr schwach.

Im Gadolinit kommt eine bedeutend größere Anzahl seltener Erden vor als im Keilhaut. Bemerkenswerth ist das Fehlen von Tm_a , sowie von Di_β , Di_η und Di_γ , andererseits das Vorkommen von Di_x , für dessen Nitrat im Spectrum die Linie bei $\lambda = 690,5$ beobachtet werden konnte, und das bis jetzt nur in dem Cerit von Bastnäs und in keinem anderen untersuchten Mineral gefunden werden konnte. Ferner liefs sich die Linie bei $\lambda = 539,9$ beobachten, welche schon in den Spectren des Holmiummaterials aus den Erden des Wöhlerits und Thorits von Brevig aufgefunden wurde. Sie weisen darauf hin, dafs die Trennung der einzelnen Bestandtheile aus einem so complicirten Gemenge, wie es die

doliniterden zeigen, mit grofsen Schwierigkeiten verbunden sind, und dafs man unter Umständen leichter zum Ziele kommt, wenn man mit Benutzung der Ergebnisse spectroscopischer Untersuchung als Ausgangsmaterial solche Mineralien wählt, in welchen in der Natur aus nur eine verhältnismäfsig geringe Anzahl der seltenen Erden vorhanden ist.

L. Ouvaroff¹⁾ hat mittelst der von Ihm²⁾ beschriebenen Methode einige neue Verbindungen des Cers, Lanthans und Didyms dargestellt. Cer wurde nach der Methode von Debray³⁾ durch Schmelzen mit dem zehnfachen Gewicht Salpeter vollständig lanthan- und didymfrei gemacht. Das Lanthan wurde mit Didym durch die Methode von Marignac⁴⁾ getrennt, welche bei der Behandlung der Oxalate der beiden Metalle mit Salpetersäure besteht. Die erhaltene salpetersaure Lösung zeigte beträchtlicher Dicke nicht mehr die Absorptionsstreifen des Didyms. Schmilzt man *Ceroxyduloxyd* mit Kaliummetaphosphat zusammen, so erhält man das *dreibasische Phosphat*, $Ce_2O_3 \cdot P_2O_5$, in Form von schiefrhombischen, gelben Prismen. *Lanthanoxyd* giebt ein *morphes Phosphat* von analoger Zusammensetzung in Form von farblosen Prismen. Pyro- und Orthophosphat des Kaliums geben, wenn man sie bei Rothgluth mit den Oxyden sättigt, die *Phosphate* $e_2O_3 \cdot 3K_2O \cdot 3P_2O_5$ und $2La_2O_3 \cdot 3K_2O \cdot 3P_2O_5$, welche in geraden Prismen mit rhombischer Basis krystallisiren, das spec. Gewicht 3,5 bei 20° besitzen und in Säuren löslich sind. Zusatz von Chlorkalium zu der Mischung läfst ein dreibasisches Phosphat stehen. Natriummetaphosphat giebt mit den Oxyden des Cers und des Lanthans zuerst die schon von Wallroth⁵⁾ beschriebenen *Pyrophosphate*, $Ce_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2P_2O_5$ und $La_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2P_2O_5$, in Form von schiefrhombischen Prismen, bei mehr Oxyd auch das *tribasische Phosphat* des Cers und Lanthans. Das Natriumpyro- und orthophosphat giebt die analogen Doppelphosphate wie bei Anwendung des Kaliumphosphats. *Didymoxyd* verhält sich beim Schmelzen mit den Kaliumphosphaten wie die Oxyde des Cers oder

¹⁾ Compt. rend. 107, 37. — ²⁾ Dieser Bericht, S. 516 ff. — ³⁾ JB. f. 1849, 353. — ⁴⁾ JB. f. 1849, 263; f. 1853, 340. — ⁵⁾ JB. f. 1833, 318.

Lanthans, indem entweder das dreibasische *Didymphosphat* oder ein *Kaliumdoppelphosphat* entsteht. Mit Natriummetaphosphat erhielt Er nur das schon von Wallroth ¹⁾ erhaltene *Pyrophosphat*, $\text{Di}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$. Pyro- und Orthophosphat des Natriums giebt dieselben Doppelphosphate wie mit Cer und Lanthan.

A. Duboïn ²⁾ hat auf trockenem Wege eine Reihe von neuen *Yttriumverbindungen* dargestellt. *Yttriumsilicat* (*Gadolinit*) aus reiner Yttererde. Eine innige Mischung von 3 Thln. reiner Yttererde und 1 Thl. Kieselsäure werden mit 30 Thln. Chlorcalcium zwei Stunden lang in einem Windofen zusammengeschmolzen. Nach langsamem Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgezogen, wobei ein krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung des natürlichen Gadolinit, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, zurückbleibt. Der künstliche Gadolinit erwies sich bei mikroskopischer Prüfung als monoklin, wie der natürliche; auch andere optische Eigenschaften stimmen überein, nur bei einigen zeigen sich erhebliche Unterschiede. So ist der Auslöschungswinkel beim natürlichen Gadolinit nach Des Cloizeaux 3° , nach Broget 8 bis 10° ; beim künstlichen Product ist dieser Winkel 31° . Beim natürlichen Mineral ist die Entfernung der optischen Axen sehr groß (ca. 140°), beim künstlichen sehr klein und überschreitet sicherlich nicht 35° . Diese Unterschiede erklären sich vielleicht dadurch, daß der künstliche Gadolinit reines Yttriumsilicat ist, während das natürliche Material auch noch Cer, Lanthan, Didym, Beryllium und Eisen enthält. Zur Darstellung des krystallisirten *Yttriumoxyds* hat Er das bei der Calcination des Oxalats erhaltene amorphe Oxyd einige Stunden mit Chlorcalcium in einem Platintiegel zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten und Ausziehen mit Wasser hinterblieben schöne, stark lichtbrechende trapezoëdrische Krystalle, vom Aussehen des Analcims oder Amphigens, die schwierig von Säuren, am besten noch von Schwefelsäure, angegriffen werden. Schmelzende Soda greift sie nicht an, wodurch sie von einem *Doppelsilicat des Yttriums und Calciums* getrennt werden können, welches, neben den löslichen

¹⁾ JB. f. 1889, 318. — ²⁾ Compt. rend. 107, 99.

Krystallen des Oxyds, in langen Prismen entsteht, wenn man nach dem Verfahren von Lechartier¹⁾ zur Synthese zweibasischer Silicate, Kieselsäure, Yttererde und Kalk mit Chlorcalcium zusammenschmilzt.

Derselbe²⁾ hat ferner durch Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf zur Rothgluth erhitzte Yttererde das *Yttrium-triäquichlorid* im reinen Zustande dargestellt. Die Yttererde befand sich in einem Schiffchen aus Retortenkohle, welches inmitten einer Porcellanröhre durch einen Reverberirofen erhitzt wurde. Um den Einfluß der Wasserdämpfe, welche durch die Pfropfen einzutreten konnten, zu beseitigen, wurde auf jede Seite des Schiffchens schlecht schließende Cylinder von Retortenkohle angebracht. Es ist zweckmäßig, die Temperatur nicht zu sehr zu steigern, und den Chlorstrom so zu reguliren, daß stets eine große Menge des Chlors mitgerissen wird. An der Porcellanröhre war ein Vorstoß und ein Kölbchen angebracht, worin sich ein weißes, yttriumhaltiges Pulver und die von den angegriffenen Silicaten der Röhre herrührenden Produkte verdichteten. Das *Yttriumchlorid*, Y_2Cl_6 , bildet verworren auf einander gelagerte Lamellen, wodurch es ein warzenförmiges Aussehen erhält. Wenn die Temperatur sehr hoch war, so erhält man eine geschmolzene Masse, auf deren Oberfläche man manchmal sehr hübsche und große Krystalle sieht. Es schmilzt leicht und verflüchtigt sich ziemlich rasch in einem Gasstrom; es ist sehr leicht löslich in Wasser, mit dem es das von Cleve³⁾ untersuchte, sehr hygroskopische Hydrat $Y_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ giebt; in Benzol erleidet es keine Veränderung, wodurch seine optische Untersuchung möglich wurde. *Yttriumbromid*, Y_2Br_6 , erhält man in analoger Weise durch Erhitzen der Yttererde im Brom- und Kohlenoxydstrom. Es ist wie das Chlorid, farblos, leicht schmelzbar und in einem Gasstrom flüchtig, sehr zerflüchtig und giebt mit Wasser das von Cleve³⁾ untersuchte Hydrat $Y_2Br_6 \cdot 18H_2O$. Ein krystallisirtes *Doppelsulfid* des *Yttriums und Natriums*, $Na_2S \cdot Y_2S_3$, erhält man beim Ueber-

¹⁾ JB. f. 1872, 1104. — ²⁾ Compt. rend. 107, 243. — ³⁾ JB. f. 1874, 260; 1873, 283.

leiten eines Stromes von vollkommen trockenem Schwefelwasserstoff über ein Gemenge von Yttriumoxyd und überschüssigem Chlornatrium. Nach dem Erkalten hat die Masse eine grüne Farbe und ein krystallinisches Aussehen. Mit heissem Wasser aufgenommen, bleiben schöne, durchsichtige Blättchen von grünlicher Farbe zurück. Dieselben verbrennen beim Erhitzen zur Rothgluth unter Bildung von schwefliger Säure und Yttriumoxyd. Von Wasser werden sie nicht angegriffen, von verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure, leicht zersetzt. Unter dem Mikroskop erscheinen sie in Form hexagonaler Prismen.

Derselbe¹⁾ hat durch Zusammenschmelzen von amorphem Yttriumphosphat mit schwefelsaurem Kali²⁾, oder von reinem Yttriumoxyd mit den Meta- oder Pyrophosphaten des Kaliums oder Natriums³⁾, krystallisirte *Doppelposphate des Yttriums mit Kalium oder Natrium* dargestellt. *Yttrium-Kaliumpyrophosphat*, $Y_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2P_2O_5$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von Yttererde mit Kaliummetaphosphat in kleinen, farblosen, stark doppelbrechenden Prismen, welche dem von Wallroth⁴⁾ erhaltenen Natriumdoppelsalz gleichen. *Yttrium-Kaliumorthophosphat*, $Y_2O_3 \cdot 3K_2O \cdot 2P_2O_5$, entsteht, indem man überschüssige Yttererde mit Kaliumpyrophosphat und Chlorkalium zusammen erhitzt, in perlmutterglänzenden, durchsichtigen, hexagonalen Blättchen von der Dichte 3,3 bei 20°. Dasselbe Salz entsteht auch bei der Einwirkung von 1 Thl. amorphem Yttriumphosphat auf 20 Thle. schwefelsaures Kali. Vermehrt man die Menge des Yttriumphosphats, so erhält man farblose, durchsichtige, glänzende Prismen von der Zusammensetzung $5Y_2O_3 \cdot 3K_2O \cdot 6P_2O_5$. *Yttrium-Natriumorthophosphat*, $Y_2O_3 \cdot 3Na_2O \cdot 2P_2O_5$, erhält man analog bei der Einwirkung von Yttererde auf Natriumpyrophosphat in dendritischen Krystallen, den Schneeflocken ähnlichen sechsseitigen Rosetten. *Yttriumorthophosphat* (reiner *Yttererdenoxid*) entsteht, wenn man eine noch grössere Menge von Yttrium-

¹⁾ Compt. rend. 107, 622. — ²⁾ Verfahren von Debray, JB. f. 1861, 2 und Grandeau, JB. f. 1882, 278; f. 1885, 435. — ³⁾ Verfahren von Fremy u. Ouvrard, JB. f. 1886, 453 u. dieser Bericht, S. 516, 567. — ⁴⁾ JB. f. 1853, 318.

phosphat dem Kaliumsulfat beigemengt und das Gemenge auf sehr hohe Temperaturen erhitzt, oder indem man geschmolzenes Kaliumpyrophosphat mit Yttererde sättigt, erkalten läßt und die Schmelze mit Chlorkalium umschmilzt. Es zeigt cannelirte, quadratische Prismen von starker Doppelbrechung, welche ganz das Aussehen des natürlichen *Xenotims* besitzen.

Wolfr. Peterson¹⁾ hat *Gadolinit* und *Homolit* von verschiedenen Fundorten untersucht. Der Gehalt an Gadoliniterden wechselt zwischen 35 und 46 Proc., der der Ceritoxide zwischen 4,7 und 16,7 Proc. Die Zusammensetzung des mit Gadolinit isomorphen Homilits kann durch die Formel $\text{Ca}_2\text{FeB}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} = 2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ausgedrückt werden, wenn man von einer geringen Menge von Sesquioxiden absieht.

R. C. Price²⁾ hat den *Tschefkinit* von Nelson County, Virginia, untersucht. Von diesem neuen Mineral wurde nur ein einzelner, über 20 Pfund schwerer Block aufgefunden, an einer Stelle, in deren Nähe auch Rutil und Allanit vorkommen. Er scheint von einer Gesteinsader abgebrochen zu sein und ist auf einer Seite noch mit der Gangmasse bedeckt, ist amorph und dunkelschwarz, ohne Glanz, von grauem Strich; Härte nahezu 6, spec. Gewicht 4,4; er schmilzt vor dem Löthrohr unter starkem Aufblähen zu einem schwarzen Glas und ist weder vor noch nach dem Erhitzen magnetisch. Von Salzsäure wird er unter Ausscheidung von Kieselsäure zersetzt. Mit der Boraxperle liefert er ein klares, hellbraunes Glas, mit Phosphorsalz eine milchige Perle von hell braunrother Farbe. Für die nachstehende Analyse wurde er mit Natriumsulfat aufgeschlossen, die Titansäure durch Kochen gefällt.

SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Ce_2O_3	Di_2O_3	La_2O_3	Fe_2O_3	FeO	BeO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O
32,8	21,16	2,29	11,89	15,38	4,96	5,63	5,56	2,15	5,48	0,64	0,32	1,90

Der Typus der Verbindung ist demnach $2(\text{Ca}, \text{Be}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{O}(\text{Ce}, \text{Di}, \text{La}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 5(\text{SiTi})\text{O}_2$, also ein Amphibol, in welchem die Kieselsäure theilweise durch Titansäure ersetzt ist.

¹⁾ Ber. (Anz.) 1888, 569; Oefers. Königl. Vet. Akad. Förh. 1888, 179.

²⁾ Am. Chem. J. 10, 38.

L. F. Nilson und O. Petterson ¹⁾ haben von dem durch Einwirkung von Salzsäuregas auf metallisches *Gallium* entstandenen *Galliumsesquichlorid* die Dampfdichte bestimmt und dieselbe bei 360° zu 8,84, bei 440° zu 6,11, bei 606° zu 6,14 sowie zwischen 1000 und 1100° zu 5,18 gefunden; die für die Formel GaCl_3 berechnete ist 6,081. Das Galliumchlorid erreicht daher seinen normalen Gaszustand schon unter 440° und beginnt sich oberhalb 606° zu dissociiren. Durch Einwirkung von Gallium auf das Trichlorid haben Sie auch das *Galliumdichlorid* dargestellt. Dasselbe ist heiss eine farblose Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Die Dampfdichte ergab 4,82 zwischen 1000 bis 1100, 3,56 zwischen 1300 und 1400°. Die für GaCl_2 berechnete Dichte ist 4,859. Die Elemente der dritten Gruppe des natürlichen Systems, deren Chloride Sie untersucht haben, bilden mit dem Chlor die folgenden Verbindungen:

	Monochlorid	Dichlorid	Trichlorid
Aluminium	fehlt	fehlt	AlCl_3 farblose Krystalle, nicht schmelzbar bei gewöhnl. Druck
Gallium . .	Existenz zweifelhaft	GaCl_2 farblose, schmelz- bare Krystalle	GaCl_3 farblose, schmelzbare Krystalle
Indium . .	InCl röthliche Masse, geschmolzen, roth- braun	InCl_2 farblose Krystalle, geschmolzen, bernsteingelb	InCl_3 farblose Krystalle, nicht schmelzbar bei gewöhnl. Druck

Es ist zu bemerken, dass Aluminium und Gallium drei Wasserstoffatome des Chlorwasserstoffs, Indium zwei und Thallium nur eines derselben ersetzen. Mit der Zunahme des Atomgewichtes stellt sich augenscheinlich eine Tendenz heraus, mehrere Verbindungen mit dem Chlor einzugehen. Vom Thallium sind vier bekannt.

F. C. G. Müller ²⁾ hat durch Behandeln von *Eisen* mit ver-

¹⁾ Compt. rend. 107, 527. — ²⁾ Eisen u. Stahl 8, 291: Chem. Centr. 1888, 822 (Ausz.).

dünnten Säuren bei Luftausschluss (auf 1 g 200 ccm 10 proc. Schwefelsäure) einen früher als *amorphes Eisen* beschriebenen Körper isolirt, den Er jetzt als *Eisencarbid* bezeichnet und nach 2Fe_3 zusammengesetzt findet. Das Vorkommen desselben in allen Arten schmiedbaren Eisens, auch im Roheisen, giebt ihm zur Aufstellung einer besonderen Theorie des *Stahls* Veranlassung.

Nach W. Hempel¹⁾ hat die Erscheinung des *Hartwerdens* von Drähten beim Ziehproceß, das Schärfen der Sensen durch das Dengeln u. s. w. keinen mechanischen Grund, sondern ist dadurch bedingt, daß unter hohem Druck der *Kohlenstoff* sich chemisch mit dem *Eisen* verbindet, wie es analog den Versuchen von Spring²⁾ auch bei anderen Körpern der Fall ist.

H. Schild und B. Kiersch³⁾ haben einen Beitrag zur Beurtheilung des *Eisens* bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes veröffentlicht. Sie halten, entgegen der allgemeinen Auffassung, die Verbindung von *Kohlenstoff* mit *Eisen* für eine Legirung und zwar soll der mit Eisen sich mischende Kohlenstoff eine dem Ozon analoge Constitution ($\boxed{-\text{C} = \text{C} = \text{C}-}$) mit einer Dichte = 3,5 aufweisen, während Graphit nur die Dichte 2,3 besitzt; daraus soll sich auch die höhere Dichte des geschmolzenen Eisens gegenüber dem erstarrten erklären; die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Behandlung des Eisens mit Säuren, wodurch die Verbindung $\boxed{-\text{C} = \text{C} = \text{C}-}$ zerfällt, und das frei werdende Kohlenstoffatom im statu nascendi sich mit Wasserstoff verbindet, würde ebenfalls verständlich und ebenso auch das abnorme Verhalten des Eisens in Bezug auf seine Ausdehnung beim Erwärmen. Zur Bestätigung dieser Ansicht sind jedoch noch zahlreiche genaue Untersuchungen nöthig; insbesondere verspricht die mikroskopische Untersuchung wichtige Dienste zu leisten. So hat man bereits beobachtet, daß unmittelbar um die ausgeschiedenen Graphitschuppen, also da, wo dieser Theorie nach ein Zerfall der Legirung von C_3 mit Eisen in Graphit und reines

¹⁾ Ber. 1883, 903. — ²⁾ JB. f. 1883, 26; f. 1884, 34. — ³⁾ Stahl und Eisen, 8, 11; Chem. Centr. 1888, 219 (Ausz.).

Eisen stattgefunden haben muß, in der That ziemlich schnell ein Rosten stattfindet.

W. E. Hidden¹⁾ machte Mittheilung über ein am 27. November 1885 bei Mazapil, Mexico, gefallenes *Meteoreisen*. Die Meteoriten, deren Fallzeit bekannt ist, sind folgende: 1. Agram. 26. Mai 1751; 2. Charlotte Dickson Co., Tennessee, 1. August 1835; 3. Braunau, Böhmen, 14. Juli 1847; 4. Tabarz, Sachsen-Gotha, 18. October 1854; 5. Victoria West, Südafrika, 1862; 6. Nejed, Arabien, Frühjahr 1865; 7. Nedagolla, Indien, 23. Januar 1870; 8. Rowton Shropshire, England, 20. April 1876. Es kommt jetzt dazu das oben beschriebene Meteoreisen als neuntes, dessen Fallzeit bekannt ist. Dasselbe ist ferner insofern von größtem Interesse, weil seine Fallzeit mit dem auf den zerstörten Biela'schen Kometen zurückführbaren Sternschnuppenschwarm zusammenfiel, was durch ausführliche astronomische Angaben näher begründet wird. Das Mazapileisen, ursprünglich 3950, jetzt noch 3864 g schwer, fiel, unter lebhaften Lichterscheinungen, aber ohne Detonation, am 27. November 1885, 13 km östlich von der Stadt Zacatecas, unter 24° 35' nördl. Breite und 101° 56' 45" westlicher Länge von Greenwich und schlug ein 30 cm tiefes Loch in die Erde, aus welcher später durch Auswaschen noch einige offenbar beim Fall losgelöste Splitter gesammelt werden konnten. Die Oberfläche des Eisens ist mit tiefen Eindrücken übersät und an elf Stellen treten bis 25 mm große Graphitknollen aus derselben heraus. Die von Mackintosh ausgeführte Analyse ergab:

Fe	Ni	Co	P
91,26	7,945	0,653	0,30

Außerdem verräth sich noch ein geringer Chlorgehalt durch eine geringe Ausschwitzung von Eisenchlorür.

D. Tommasi²⁾ hat eine sehr ausführliche Untersuchung über die verschiedenen Modificationen der *Eisenoxydhydrate* veröffentlicht, welche jedoch gegenüber Seinen³⁾ früheren Publicationen keine wesentlichen Erweiterungen enthält.

¹⁾ Sill. Am. J. [3] 33, 221; N. Y. Acad. Ann. 4, 45. — ²⁾ Monit. scientif. [4] 2, 164. — ³⁾ JB. f. 1879, 247; f. 1882, 290.

F. Muck¹⁾ nimmt für die Auffindung der in wesentlichen Eigenschaften ganz verschiedenen *Hydrate des Eisenoxyds* und den daraus erhaltenen *wasserfreien Oxyden* die Priorität in Anspruch, da Er schon im Jahre 1867 in der Hauptsache dieselben Beobachtungen wie Tommasi²⁾ gemacht und veröffentlicht habe³⁾.

G. Rousseau und J. Bernheim⁴⁾ haben auf trockenem Wege krystallisirte *Eisenhydroxyde* dargestellt. Fremy⁵⁾ hat gezeigt, daß man durch starkes Glühen einer Mischung von Eisenoxyd und Salpeter eine amorphe, grünliche Masse erhält, in welcher man, wie Mallard⁶⁾ bestätigt hat, das Vorhandensein eines *Alkaliferrits* annehmen kann. Bei Ihren Versuchen, eine solche Verbindung krystallisirt zu erhalten, haben Sie Eisenoxyd, und da Sie hierbei keine befriedigende Resultate erhielten, Eisenhydroxyd mit kaustischem Natron erhitzt. Unter diesen Bedingungen bilden sich einzelne Verbindungen, in welchen der größere Theil des Natrons des Ferrits durch Wasser ersetzt ist. Durch Anwendung von Kochsalz und Soda, an Stelle des Natronhydrats, erhielten Sie ein neues Hydrat. Sie haben ferner erkannt, daß die krystallinischen Blättchen, die man bei der Calcination des Eisenvitriols mit Kochsalz erhält, nicht dem *Eisenglanz*, sondern einem *Eisenhydrat* entsprechen, das kleine Mengen von Natrium einschließt. Das durch Erhitzen mit Natronhydrat über der Bunsenlampe erhaltene, wasserhaltige *Ferrit*, $20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$, krystallisirt bald in Nadeln, bald in Blättchen und löst sich leicht in Säuren; es beginnt oberhalb 120° Wasser zu verlieren, bei 150° hat der Gewichtsverlust 9.54 Proc. erreicht, zwischen 250 bis 300° verliert es noch 3.7 Proc., den Rest bei der Rothgluth. Erhitzt man die Mischung von Eisenhydroxyd und Natronhydrat in einem Gasofen, so erhält man violettrothe Blättchen eines Hydrats, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in welchem etwa $\frac{1}{12}$ des Wassers durch Na_2O ersetzt ist. Beim Erhitzen des Eisenhydroxyds mit Kochsalz und Soda in Orange-

¹⁾ Chemik. Ztg. 1888, Nr. 54. — ²⁾ Dieser Bericht, S. 574. — ³⁾ JB. 1867, 287. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 1530. — ⁵⁾ J. pr. Chem. [1] 26, 108. — ⁶⁾ In den JB. nicht übergegangen.

rothgluth bis zur Verflüchtigung des größten Theiles des Chlornatriums, erhält man schwarze Krystalle, die man durch Schlämmen von einigen braunrothen Blättchen trennt. Die Krystalle sind leicht löslich in Salzsäure, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die durch Glühen von Eisenvitriol mit Kochsalz erhaltenen Blättchen haben nach Ihnen die Zusammensetzung $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, worin auch wieder $\frac{1}{10}$ Aequivalent des Wassers durch Na_2O ersetzt ist. — Dieselben ¹⁾ haben auch die Einwirkung des *Kaliumhydroxyds auf Eisenhydroxyde* untersucht und constatirt, daß unter diesen Bedingungen das Kali sich nicht mit dem Eisenoxydhydrat verbindet. Durch Ihre ²⁾ Versuche über das Baryumferrat veranlaßt, hatten Sie auch das Verhalten des nach der Methode von Fremy ³⁾ bereiteten, *eisensauren Kali's* untersucht und constatirt, daß sich dasselbe plötzlich unter lebhafter Entwicklung von Sauerstoff in *Kaliumferrit* umwandelt, wenn es in schmelzendes Kalihydrat oder Chlorkalium eingetragen wird. Führt man mit dem Erhitzen bis zur Rothgluth fort, so bemerkt man keine Veränderung im Aussehen des Ferrits, wenn man reines Kalihydrat als Schmelzmittel angewandt hat. Bei einem Gemenge von Kalihydrat und Chlorkalium verwandelt sich das Ferrit bald in kleine, röthliche Krystalle von einer analogen Zusammensetzung, wie die oben beschriebenen natronhaltigen Ferrihydrate. Statt des Kaliumferrats kann man sich auch des nach Mitscherlich ⁴⁾ durch Glühen von Ferrokaliumoxalat erhaltenen Kaliumferrits bedienen, welches dieselben rothbraunen Krystalle giebt, wenn man es entweder in reinem Chlorkalium, oder in einem Gemenge von Chlorkalium und Kalihydrat im Schmelzen erhält. Etwas größere Krystalle gewinnt man, wenn man statt des amorphen Ferrits von Mitscherlich ⁴⁾, den nach der Methode von Salm-Horstmar ⁵⁾ durch Erhitzen von Eisenhydroxyd mit schmelzendem Kalicarbonat erhaltenen, halbkrySTALLisirten Kalium-

¹⁾ Compt. rend. 107, 240. — ²⁾ Dieser Bericht, S. 577. — ³⁾ J. pr. Chem. [1] 20, 108. — ⁴⁾ Mitscherlich, Lehrbuch, Berlin 1835, 2, 2, 21. — ⁵⁾ JB. f. 1852, 400.

ferrit verwendet. Die Zusammensetzung der Krystalle schwankt zwischen 84,67 bis 86,34 Proc. Fe_2O_3 , 10,94 bis 10,82 Proc. H_2O und 3,95 bis 3,01 Proc. K_2O . Sie lösen sich vor dem Gluhen leicht in Mineralsäuren; zwischen 150 und 160° verlieren sie 0,08 Proc., bei 300° weitere 3,45 Proc. und den Rest bei der Rothgluth. Beim Calciniren von Eisenvitriol mit Chlorkalium gelang es Ihnen, die zwei äußersten Grenzfälle der Hydrirung des Ferrits zu erhalten. Beim ersten Versuch wurde die Mischung eine halbe Stunde zur mittleren Rothgluth erhitzt, die geschmolzene Masse auf ein Eisenblech ausgegossen und mit heißem Wasser ausgezogen. So erhält man glänzende Blättchen von der Zusammensetzung des durch Schmelzen des Ferrits mit Chlorkalium erhaltenen Hydrats. Beim zweiten Versuch, bei welchem die Einwirkung der Hitze eine Stunde lang bis zur vollständigen Verflüchtigung des Chlorids angedauert hatte, wurden Krystalle erhalten, welche 97,2 Proc. Fe_2O_3 , 1,47 Proc. H_2O und 1,08 Proc. K_2O enthielten, und bei noch länger andauernder Einwirkung der Wärme wird man ohne Zweifel zu reinem Eisenoryd gelangen.

Dieselben ¹⁾ haben zur weiteren Feststellung der Analogie zwischen Manganaten und Ferraten das Verhalten der letzteren bei höherer Temperatur untersucht. Bekanntlich werden die alkalischen Manganate, wenn man sie bei Gegenwart der entsprechenden Chloralkalimetalle glüht, in krystallisirte Manganite umgewandelt ²⁾. Um ein möglicherweise analoges Verhalten bei den Ferraten zu constatiren, haben Sie zwischen 800 und 1300° eine Mischung von Baryumferrat mit Chlor- oder Brombaryum schmolzt. Die ersten Versuche scheiterten stets. So oft Sie das Baryumferrat in das schmelzende Salz eintrugen, trat eine so heftige Entwicklung von Sauerstoff ein, daß ein Theil der geschmolzenen Masse herausgeschleudert wurde. Setzt man jedoch dem Ferrat eine hinreichende Menge von Baryt hinzu, um ein vorübergehendes Freiwerden von Eisensäure zu verhindern, so verwandelt sich das Ferrat nach und nach in Ferrit und freien

¹⁾ Compt. rend 106, 1726. — ²⁾ JB. f. 1885, 413, 416.

³⁾ Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

Sauerstoff. Sie schmolzen z. B. 15 g einer Mischung von Eisen und Brombaryum mit 5 g kaustischem Baryt zusammen, und in die homogen gewordene Schmelze circa 3 g Baryumferrat und erhitzen bei bedecktem Tiegel noch mehrere Stunden über der Bunsen'schen Lampe. Nach dem Ausziehen mit kochendem Wasser blieben kleine, schwarzbraune Krystalle von Baryumferrat zurück. Die Krystalle sind gröfser und zahlreicher, wenn die vorhergehende Mischung stärker und länger in einem Tiegel erhitzt. Das Baryumferrat wird daher durch die Wärme nach sehr verschiedenen Richtungen zersetzt. Beim Eintragen in ein neutrales Schmelzmittel zersetzt es sich sofort in Eisen, Sauerstoff und Baryt. Bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Baryt in dem Schmelzmittel ändert sich jedoch der Verlauf der Reaction vollständig; das Ferrat zersetzt sich jetzt progressiv in freien Sauerstoff und krystallisirtes Baryumferrat. Es ist bei diesen Versuchen wesentlich, ein möglichst carbonatfreies Baryumferrat anzuwenden, indem der kohlensaure Baryt gleichfalls krystallisirt, und sich dann nicht mehr vom Baryumferrat trennen läfst.

Nach G. Zirnité¹⁾ wird beim Hindurchblasen eines kräftigen Luftstromes durch eine concentrirte etwa 34 Proc. NaOH enthaltende heifse Natronlauge, die sich in einem eisernen Gefäfs befindet, oder in welcher Eisenoxydhydrat fein vertheilt ist, die Natronlauge eine bedeutende Menge Eisen aufgenommen ohne dafs sie sich färbt. Die wasserhelle Lauge bleibt bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage lang klar, dann färbt sie sich gelb und später roth durch ausgeschiedenes Eisenoxydhydrat. Beim Verdünnen mit Wasser tritt rasche Ausscheidung des Eisens ein. Mit Schwefelwasserstoff entsteht in der wasserhellen Lauge erst eine tief kirschrothe Färbung und später ein schwarzer Niederschlag einer *Doppelverbindung von Schwefel mit Schwefelnatrium*. Vielleicht befindet sich in der hellen Lauge das Eisen in Form von *übersaurem Natron*, das durch Schwefelwasserstoff zunächst zu eisensaurem Natron reducirt

¹⁾ Chemik. Zeitg. 12, 355; Ber. (Ausz.) 1883, 513.

F. Jeremin¹⁾ hat die *Einwirkung der Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze des Eisens und Aluminiums* näher untersucht. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß in einen Scheidetrichter, in dessen Hahn ein Filter aus Glaswolle angebracht war, eine bestimmte Menge, z. B. der *Eisenoxydulsulfatlösung*, und dazu aus einer Bürette concentrirte Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,83) gegossen wurde. Am folgenden Tage wurde von dem entstandenen Niederschlage die Flüssigkeit abgesogen, indem gleichzeitig durch den Scheidetrichter ein trockener Luftstrom geleitet wurde. Im Filtrat wurde das Eisen bestimmt, woraus dann die Menge des erhaltenen Niederschlages berechnet werden konnte. Es ergab sich hierbei, daß die Menge des Niederschlages am größten war, wenn gleiche Mengen der Eisensulfatlösung und der Schwefelsäure zusammengebracht wurden. Bezüglich der Concentration der Eisenlösung zeigte sich, daß durch eine und dieselbe Menge Schwefelsäure desto mehr Eisensulfat gefällt wird, je concentrirter die angewandte Lösung desselben ist. Die Zusammensetzung des Niederschlages entsprach der Formel $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d. h. derjenigen des sich als weißes Pulver auch durch Alkohol leicht abscheidenden Salzes, wenn auf 5 ccm der Eisenlösung 5, 10 und 15 ccm der Schwefelsäure angewandt werden. Wenn aber 20 ccm und mehr Schwefelsäure und namentlich schnell zugegossen wurden, so entstand ein flockiger Niederschlag mit grünlichem Schimmer und glänzenden Kryställchen von der Formel $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, der sich durch besondere Unbeständigkeit auszeichnet. Ganz entgegengesetzt wirkt Schwefelsäure auf *Aluminiumsulfatlösungen*. Minimale Mengen von Schwefelsäure, die Eisensulfat unverändert lassen, geben in einer Lösung von Aluminiumsulfat schon einen reichlichen Niederschlag, aber diese leichte Fällbarkeit geht nur bis zu dem Moment, wenn auf 5 ccm der Salzlösung nicht mehr als 1,5 ccm Schwefelsäure kamen. Bei größeren Mengen Schwefelsäure wird immer

¹⁾ Ber. (Ausz.) 1888, 590; Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1888 [1] 88. Im Chem. Centr. 1888, 1166, woselbst auch über diese Arbeit kurz berichtet wird, ist der Name des Verfassers Th. A. Eremin angegeben.

weniger Aluminiumsulfat gefällt, und bei 20 ccm Säure war kaum noch eine Trübung wahrzunehmen. Aus je 5 ccm der Lösung und der Säure wurde ein Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ erhalten; bei nur 0,3 ccm der Säure auf 5 ccm der Lösung entstand der Niederschlag $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$. Dieses verschiedene Verhalten könnte man zu einer bequemen Trennung der beiden Salze benutzen, wenn nicht das Aluminiumsulfat beim Ausfallen auch etwas Eisensalz mit sich reissen würde.

G. Link¹⁾ hat einige von G. Steinmann in Chile gesammelte *Eisensulfate* näher untersucht, welche sich theils als neue Verbindungen erwiesen, theils zur Berichtigung älterer Angaben führten. 1. *Coquimbite* krystallisirt rhomboëdrisch - hemiëdrisch, nicht hexagonal-holoëdrisch. 2. *Copiapite*, $2 \text{FeO}_2 \cdot \text{H} \cdot 7 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, ist monosymmetrisch, $\beta = 71^\circ 56'$; $a:b:c = 0,4791:1:0,9759$. 3. *Quenstedite* zeigt kleine, röthlich violette, gypsähnliche Blättchen von der Zusammensetzung $2 \text{FeO}_2 \cdot \text{H} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; monosymmetrisch, $\beta = 77^\circ 58'$; $a:b:c = 0,3942:1:0,7106$. 4. *Bückingite* bildet dunkelbraune, dicktafelförmige, asymmetrische Krystalle, $\alpha = 116^\circ 2'$; $\beta = 94^\circ 41'$; $\gamma = 80^\circ 8'$; $a:b:c = 0,9682:1:2,6329$; Zusammensetzung $2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{FeSO}_4 \cdot 50 \text{H}_2\text{O}$. 5. *Stypticite* stellt cylindrische, radialstrahlige, wurmartig gekrümmte, seidenglänzende Aggregate von gelbgrüner Farbe vor. Zusammensetzung $2 \text{FeO}_2 \cdot \text{H} \cdot 2 \text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$; wahrscheinlich monosymmetrisch. 6. *Halotrichite*, langfaserige, weisse bis schwarzgrünliche Aggregate, besitzt die Formel $2 \text{FeSO}_4 \cdot 3 \text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 70 \text{H}_2\text{O}$; die Fasern sind wahrscheinlich asymmetrisch.

A. Frenzel²⁾ hat in einer Partie *Copiapite* von Valparaiso breitblättrige, radial stengelige Aggregate eines glasglänzenden, kastanienbraunen Minerals aufgefunden, das aus einem neuen *Eisensulfat* bestand und von Ihm *Hohmannit* genannt wurde. Es enthielt 40,05 Proc. Fe_2O_3 , 33,38 Proc. SO_3 und 29,63 Proc. H_2O .

¹⁾ Jahrb. d. Mineral. 1883. 213; Chem. Centr. 1888, 1014 (Ausz.). —

²⁾ Tschermak's mineral. u. petrogr. Mitth. 9, 397; Chem. Centr. 1888, 492 (Ausz.).

entsprechend der Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Härte 3°, Dichte 2,24. Der Strich ist ockergelb; es wandelt sich an der Luft ziemlich schnell in eine weiche, ockergelbe Masse um, löst sich nicht in Wasser, aber in verdünnter Salzsäure; an trockener Luft verliert es einen Theil seines Wassers. In demselben *Cupiapit* findet sich noch ein zweites, aber gelbrothes, winzigste Krystalle bildendes *Eisensulfat* von citrongelbem Strich, der Dichte 2,11 und der Zusammensetzung 37,26 Proc. Fe_2O_3 ; 35,58 Proc. SO_3 und 27,62 Proc. H_2O , welche der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entspricht, und von ihm *Amarantit* genannt wurde. Eine neue¹⁾ Analyse des *Hohmannits* ergab, daß derselben die gleiche Zusammensetzung wie dem *Amarantit* zukommt. Eine von E. A. Wülfing²⁾ ausgeführte optische Untersuchung ergab: *Hohmannit* krystallisirt asymmetrisch in Säulen, die mit einer zu ihrer Axe senkrecht stehenden Fläche endigen. Spaltbarkeit nach Längs- und Querfläche mit einem Winkel von $61^\circ 18'$, nach ersterer vollkommen spaltbar, Pleochroismus kräftig messinggelb bis braungelb. Winkel der optischen Axen in Luft etwa 66° , Dispersion stark, $\rho < \nu$; Charakter der Doppelbrechung negativ. *Amarantit* ist gleichfalls asymmetrisch, krystallographisch und optisch dem *Hohmannit* sehr nahestehend. Er unterscheidet sich jedoch im äußeren Habitus und vor allem dadurch von dem *Hohmannit*, daß dieser sich beim Erhitzen auf 40 bis 50° nicht verändert, während jener sich rasch trübt.

Nach L. Pesci³⁾ findet die Einwirkung des *Kaliumnitrits* auf *Eisenchloridlösungen* unter Abscheidung von Eisenhydroxyd nach der Gleichung: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2 + 6\text{KCl} + 2\text{HNO}_3 + 4\text{NO}$ statt, indem sich wahrscheinlich zuerst *Ferrinitrit* bildet, das aber durch Wasser in salpetrige Säure und Eisenhydroxyd zersetzt wird, während die salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt. Das auf diese Weise erhaltene Eisenhydroxyd ist frei von Chlor, Salpetersäure und salpetriger Säure, ist in Wasser löslich und verhält sich in

¹⁾ Tschermak's mineral. u. petrogr. Mitth. 9, 423; Chem. Centr. 1888, 493 (Ausz.). — ²⁾ Tschermak's mineral. u. petrogr. Mitth. 9, 397; Chem. Centr. 1888, 492 (Ausz.). — ³⁾ Ann. chim. farm. [4] 7, 305; Gazz. chim. Ital. 18, 183.

dieser Lösung wie dialysirtes Eisenoxyd. Alkalien, verdünnte Säuren, Sulfate coaguliren die Lösung. Beim Kochen fällt ein braunrother Niederschlag, der sich in der Kälte wieder löst. Wendet man statt Kaliumnitrit salpetrigsaures Silber an, so resultirt eine weniger gefärbte Lösung, die beim auffallenden Licht trüber erscheint. Dieselbe lässt sich nicht aufbewahren und zersetzt sich unter Abscheidung von normalem Eisenhydroxyd.

L. F. Nilsson und O. Pettersson¹⁾ haben die Dampfdichte des *Eisenchlorürs* und der *Chromchloride* bestimmt. Sie finden, in Uebereinstimmung mit Victor Meyer²⁾, daß bei sehr hohen Temperaturen dem Eisenchlorür die Molekularformel FeCl_3 zukommt. Die gefundene Dampfdichte ist 4,34 zwischen 1300 bis 1400°, 4,29 zwischen 1400 bis 1500°; die für die Formel FeCl_3 berechnete 4,375. Bezüglich der Chromchloride fanden Sie für das *Chromsesquichlorid* die Dichten 6,13 bei 1065°; 5,51 bei 1191°; 5,42 bei 1277°; 4,82 bei 1347°; 5,67 zwischen 1100 bis 1200°; 5,17 zwischen 1250 und 1350°; 4,58 zwischen 1350 und 1400°. Die für die Formel CrCl_3 berechnete Dichte ist 5,47. Das aus dem Trichlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome bereite *Chromchlorür* ist das am wenigsten flüchtige von allen von Ihnen untersuchten Metallchloriden. Seine Dampfdichte ist 7,80 zwischen 1300 und 1400°; 7,27 zwischen 1400 und 1500°; 6,22 zwischen 1500 und 1600°. Die von der Formel CrCl_3 verlangte Dichte ist 4,256. Die gefundene Dichte ist daher immer noch erheblich grösser als die theoretische, doch zeigt die continuirliche Verminderung der Dichte mit Zunahme der Wärme, dass es sich wie das Eisenchlorür verhalten wird, und dass die bis jetzt erzeugte Hitze nur noch nicht stark genug war, um es in den normalen Zustand überzuführen.

G. Neumann³⁾ hat eine Reihe von Doppelsalzen der Sesquichloride mit anderen Metallchloriden dargestellt. *Doppelsalze des Eisenchlorids*⁴⁾. Zur Darstellung derselben wird in die heisse

¹⁾ Compt. rend. 107, 529. — ²⁾ JB. f. 1884, 57. — ³⁾ Ann. Chem. 244, 329. — ⁴⁾ Vgl. Fritzsche, J. pr. Chem. [1] 18, 483; Geuth, JB. f. 1857, 224; Hensgen, JB. f. 1878, 214.

Lösung von viel Eisenchlorid in rauchender Salzsäure das Chlorid des Metalls, dessen Doppelsalz man erhalten will, eingetragen, und dieselbe danach durch Glaswolle filtrirt, worauf beim Erkalten die gewünschte Verbindung sofort schön heraus krystallisirt. Er erhielt auf diese Weise die *Doppelsalze des Eisenchlorids mit Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorrybidium, Chlormagnesium, Chlorberyllium*. Die drei ersteren Salze sind nach der allgemeinen Formel $4 RCl \cdot Fe_2Cl_6 \cdot 2H_2O$, die beiden letzteren nach $2 RCl_2 \cdot Fe_2Cl_6 \cdot 2H_2O$ zusammengesetzt. Diese Verbindungen sind schön, wenn auch theilweise klein krystallisirt; sie bilden scheinbar dem regulären System angehörende Krystalle (Octaëder oder Rhombendodecaëder) von rothbrauner, granatrother oder gelber Farbe; sie sind sämmtlich mehr oder minder hygroskopisch und zersetzen sich beim Auflösen in Wasser. — Doppelsalze mit den Chloriden von Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium, Zink, Cadmium, Blei, Silber, Mangan vermochte Er nicht zu erhalten. Auch bezüglich des von Lefort¹⁾ untersuchten *Eisenchlorürchlorids*, $FeCl_2 \cdot Fe_2Cl_6 \cdot 18H_2O$, waren Seine Bemühungen zur Darstellung ohne Erfolg. — *Doppelsalze des Chromchlorids*²⁾. Diese Doppelsalze, die schon durch sehr minimale Mengen Wasser zersetzt werden, lassen sich nicht nach der oben erwähnten Methode erhalten. Zu ihrer Darstellung wird wasserfreies Chromchlorid in 96 bis 97 procentigem Alkohol gelöst und mit einer verhältnißmäßig kleinen Menge des Alkalichlorids, während Salzsäure in die Lösung geleitet wird, am Rückflusskühler gekocht, bis das Destillat der erkalteten Mutterlauge mit entwässertem Kupfervitriol eine schwache Blaufärbung hervorruft. Man unterbricht dann die Operation und läßt erkalten, worauf sich die Verbindung als violettes Krystallmehl abscheidet. Auf diese Weise gelang es Ihm, die *Doppelsalze des Chromchlorids mit Chlorkalium, Chlorrybidium, Chlorammonium, Chlormagnesium und Chlorberyllium* darzustellen. Verbindungen mit den Chloriden von Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink und Cad-

¹⁾ JB. f. 1869, 267. — ²⁾ Vgl. Godefroy, JB. f. 1884, 402; St. Claire Deville, JB. f. 1856, 376.

mium konnten dagegen nicht erhalten werden. Auch diese Doppelsalze sind nach der allgemeinen Formel $4 RCl \cdot Cr_2Cl_6 \cdot 2H_2O$ zusammengesetzt. Diese Salze sind, im Widerspruch mit der Angabe von Godefroy¹⁾, sämmtlich pfirsichblüthfarben gefärbt, die Krystallformen sind unter dem Mikroskop schwer zu erkennen; wahrscheinlich gehören sie dem regulären System an. *Doppelsalze des Aluminiumchlorids* nach der obigen Methode zu erhalten, hatte nur geringen Erfolg. Einmal gelang es beim *Kaliumchlorid*, prachtvoll diamantglänzende, zerfließliche Octaëder zu erhalten, welche nach der Formel $4 RCl \cdot Al_2Cl_6 \cdot 2H_2O$ zusammengesetzt waren. Wiederholte neue Versuche, dieses Salz zu erhalten, blieben jedoch ohne Resultat. *Doppelsalze des Thalliumchlorids* erhält man am bequemsten, wenn man reines Thalliumoxyd und das betreffende Alkalichlorid in concentrirter Salzsäure auflöst und während des Erwärmens, um eventuell gebildetes Thallochlorid zu oxydiren, Chlor in die Lösung leitet, sowie das Ganze heiß durch Glaswolle filtrirt. Bei genügender Concentration scheidet sich so das gewünschte Doppelsalz aus. Dargestellt wurden die *Doppelsalze des Kaliums, Rubidiums, Ammoniums und Berylliums*. Für das *Kalium- und Ammoniumdoppelsalz* fand Er in Uebereinstimmung mit Rammelsberg²⁾ die Formel $6 RCl \cdot Tl_2Cl_6 \cdot 4H_2O$. Es sind ziemlich stark glänzende, große Krystalle des tetragonalen Systems. Ein zweites von Rammelsberg³⁾ erwähntes *Kaliumchloriddoppelsalz*, $4 RCl \cdot Tl_2Cl_6 \cdot 6H_2O$, konnte Er nicht erhalten. Das *Rubidium- und Berylliumsalz* sind wasserfrei und nach der Formel $6 RbCl \cdot Tl_2Cl_6$ resp. $3 BeCl_2 \cdot Tl_2Cl_6$ zusammengesetzt, auch ein *Ammoniumdoppelsalz* konnte wasserfrei von analoger Formel erhalten werden. Die wasserfreien Salze bestehen aus dünnen Tafeln von rhombischer Form. In Wasser lösen sie sich leicht unter Zersetzung. Mit Ausnahme des hygroskopischen Berylliumsalzes sind sie einige Zeit lang luftbeständig, werden jedoch bei längerem Stehen matt und trübe. Von Verbindungen des Thallchlorids mit Thallo-

¹⁾ JB. f. 1870, 356. — ²⁾ JB. f. 1882, 269. — ³⁾ Vgl. Werther, JB. f. 1864, 247.

lorid hat Er $2\text{TiCl} \cdot \text{Ti}_2\text{Cl}_6$ und $6\text{TiCl} \cdot \text{Ti}_2\text{Cl}_6$ dargestellt. Salze, denen $\text{Ti}_2\text{Cl}_6 : \text{TiCl}$ im Verhältniß 3:4 und 15:1 stehen¹⁾, konnte Er nicht erhalten.

H. N. Warren²⁾ schloß aus der Thatsache, daß bei der Ivanischen Lösung von *schwefelhaltigem Eisen* Eisenmonosulfid an der Elektrode hinterbleibt, daß in dem schwefelhaltigen Eisen nicht eine schwefelärmere Eisenverbindung, sondern daß *Eisensulfür* in der übrigen Eisenmasse vertheilt vorhanden ist³⁾.

J. B. Mackintosh⁴⁾ hat die von Wharton⁵⁾ in der Sohle des Schachtofens, in welchem gerösteter, *nickelhaltiger Pyrrhotit* geschmolzen wurde, beobachteten kleinen Krystalle ebenfalls näher untersucht, und die Angaben von Wharton bestätigt. Diese Krystalle bestehen im Wesentlichen aus einem *Subsulfür* des Eisens und Nickels von der Form R_2S , worin $\text{R} = \text{Fe}$ und Ni . Verhältniß 4:2 sich befinden.

Ernest Saint Edme⁶⁾ hat frühere Angaben über die *Passivität des Eisens und Nickels* vervollständigt. Das in Platten erhaltende *Nickel* des Handels ist ohne weiteres passiv in gewöhnlicher Salpetersäure. Das *Eisen*, das von gewöhnlicher Salpetersäure voll angegriffen wird, wird passiv in Berührung mit Nickel. *Stahl* zeigt beim Einführen in die Salpetersäure einen Strom, herrührend von einer Einwirkung von unendlich langer Dauer. Beim *Nickel* ist die Passivität eine augenblickliche. Führt man Stahl und Nickel zugleich in die Säure ein, läßt sich kein Strom mehr wahrnehmen. Das stickstoffhaltige Eisen ist wie alle Arten von Kohlenstoffeisen passiv, jedoch nach der Reduction im Wasserstoff nicht mehr. Das Nickel giebt erst beim Erhitzen im Wasserstoff etwas Ammoniak und nimmt eine schöne, silberweiße Farbe an, bleibt jedoch passiv.

F. W. Clarke⁷⁾ hat über einige *Nickelerze* von *Oregon*

¹⁾ Vgl. Werther, JB. f. 1864, 247. — ²⁾ Chem. News 58, 177. — Bezüglich einer Entgegnung von Clarence L. Speyers und einer Erwiderung von H. N. Warren siehe Chem. News. 58, 243 u. 255. — ³⁾ Chem. News 58, 200. — ⁴⁾ JB. f. 1870, 343. — ⁵⁾ Compt. rend. 106, 1079. — ⁶⁾ Sill. Am. J. [3] 35, 483.

Mittheilungen gemacht. Die zu Riddle und Douglas County, Oregon, vorkommenden Nickelerze sind mit den *Garnueriten* und *Noumeaiten* von Neucaledonien, sowie mit den *Genthiten* von Webster, Nordcarolina, identisch, und stellen jedenfalls Gemenge verschiedener *Nickelsilicate* vor, die außerdem mit Eisenoxyd und Quarz so innig vermenget sind, dass sich nur schwer für die Analyse taugliches Material beschaffen lässt. Sie kommen entweder oberflächlich vor, oder bilden wenig tiefliegende Lagen von 1 bis 9 m Mächtigkeit. Die an allen drei Fundorten angetroffene Verbindung der Nickelerze mit *Peridotit* (Olivinfels) im Verein mit einer von S. Diller ausgeführten mikroskopischen Analyse zeigen, dass das Nickel dem gewöhnlich stark serpentinhaltigen *Olivin* entstammt.

P. H. Walker¹⁾ hat den *Genthit* von Webster, Jackson County, Nordcarolina, analysirt. Er zeigt eine amorphe, hellapfelgrüne, durchsichtige, fettige Masse vom spec. Gewicht 2,53 und der Härte 2,5.

SiO ₂	NiO	MgO	H ₂ O	Fe ₂ O ₃
55,88	17,84	15,62	11,77	0,56

J. A. Bachmann²⁾ hat einen *nickelhaltigen Talk* von derselben Localität untersucht. Er besteht aus kleinen, glimmerartigen Schuppen von hellgelbgrüner Farbe, worin wenige braune Partikelchen und Körner von Quarz zerstreut sind. Spec. Gewicht 2,31.

SiO ₂	NiO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	H ₂ O
53,91	15,91	19,39	1,46	2,65	6,30

G. Andrée³⁾ untersuchte einige *ammoniakalische Nickelverbindungen*. Das *Nickelchlorür* bildet auf nassem Wege mit Ammoniak nur eine einzige Verbindung von der Zusammensetzung $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Denselben Körper erhielt Erdmann⁴⁾ in violetten Octaëdern, wenn Er einer Lösung von Nickelchlorür in Ammoniak Alkohol hinzufügte. Die Methode, welche darin besteht die erhaltenen Krystalle bei gelinder Wärme in ihrer Mutterlauge durch einen andauernden Strom von Ammoniak wieder zu

¹⁾ Am. Chem. J. 10, 44. — ²⁾ Dasselbst, S. 45. — ³⁾ Compt. rend. 106, 936. — ⁴⁾ J. pr. Chem. [1] 1, 266; 19, 445.

wodurch man beim Zink-, Cadmium- und Kupferchlorid-
 ungen der allgemeinen Form $MCl_2 \cdot 5NH_3$ erhält, gelingt
 am Nickel, es entsteht hierbei nur $[NiCl_2 \cdot 6NH_3]_2 \cdot H_2O$
 scheinigen, violetten Octaëdern. Dasselbe ammoniakalische
 erhält man auch leicht, indem man in einer Lösung
 Ammoniumsulfates frisch gefälltes Nickeloxydul suspendirt und
 die abgekühlte Mischung einen Strom von Ammoniakgas
 durchgehen läßt. Eine Lösung von Nickelchlorür, der man
 nach verdünntes Ammoniak in ungenügender Menge
 zusetzt, scheidet einen hellgrünen Niederschlag aus, welcher,
 mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, die Zu-
 sammensetzung $NiCl_2 \cdot 8NiO \cdot 13H_2O$ besitzt. — Während das
 Chlorür keine Verbindungen von der Zusammensetzung
 $[NiNH_2]$ bildet, giebt das *Nickelsulfat* das Salz $[NiSO_4 \cdot 5NH_3]_2$
 wenn man einen Strom von Ammoniak durch eine ab-
 gekühlte Lösung des Sulfats hindurchgehen läßt, und hierauf
 bis zum Wiederlösen des zuerst gebildeten, voluminösen,
 amorphen Niederschlages erwärmt. Beim Erkalten erhält
 man eine, hellviolette, sehr zerfließliche Nadeln von obiger
 Zusammensetzung. Ausser diesem existirt noch ein früher von Erd-
 mann und Laurent beschriebenes *Sulfat* $4NH_3 \cdot NiSO_4 \cdot 2H_2O$.
 ferner ein *Ammoniumnickelsulfat* mit überschüssigem Am-
 moniak dargestellt, indem man eine Mischung von 2 Aeq. Am-
 moniumsulfat mit 1 Aeq. Nickeloxydul, in wenig Wasser gelöst,
 mit Ammoniakgas in der Kälte sättigt und den entstandenen
 amorphen Niederschlag bei gelinder Wärme wieder löste.
 Es bilden sich dann prachtvolle, blaue, rhombische Prismen
 des Salzes, $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6NH_3 \cdot 3H_2O$, aus, welche an-
 fangs sehr schnell unter Verlust von Ammoniak verwit-
 tern, doch viel Wasser unter Abscheidung von Nickelhydroxydul
 aufnehmen werden. Ein *ammoniakalisches Nickelnitrat* bereitet man
 leicht, indem man eine Mischung von Ammoniumnitrat und
 Nickeloxydul mit Ammoniakgas sättigt, oder krystallisirtes Nickel-
 nitrat in einem Ueberschuß von abgekühltem Ammoniak auflöst;
 man decantirt von dem zuerst gebildeten Niederschlag ab und
 die Mutterlauge mit Ammoniakgas, löst den Niederschlag

und läßt absitzen. In beiden Fällen erhält man die Verbindung $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Das von Erdmann¹⁾ beschriebene Nitrat konnte Er nicht erhalten; es scheint, daß wie beim Calciumnitrat, nur ein einziges Nickelnitrat-Ammoniak existirt.

H. Baubigny²⁾ besprach auf Grund Seiner³⁾ früheren Untersuchungen über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Kobalt- und Nickellösungen die von Delffs⁴⁾ angegebene Methode, um Kobalt oder Nickel rein abzuscheiden. In neutral oder essigsaurer Lösung werden durch Schwefelwasserstoff die beiden Körper gefällt. Säuert man jedoch mit Schwefelsäure an, so wird das bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigte Nickelsulfid bei 100° in Nickelsulfür umgewandelt, unter Bedingungen, unter welchen das Kobaltsalz sich nicht mehr zersetzt. Als Gleichgewichtscoefficient bezeichnet Er die Zahl, welche das Verhältniß des Gewichtes der freien Schwefelsäure zu der Schwefelsäure in der in Lösung befindlichen Sulfat angiebt, wenn dieses Verhältniß ein solches ist, daß der Schwefelwasserstoff nicht mehr auf das Salz einwirkt. Für das Nickelsulfat ist dieser Werth ungefähr 2,5, für das Kobaltsulfat nur 2,5 bei einem Salzgehalt von 2 bis 3 g im Liter. Bezeichnet daher in einer Mischung der beiden Salze a das Gewicht der im angewandten Kobaltsulfat enthaltenen freien Säure, b dasjenige der Säure des Nickelsulfats, so wird das der Gleichgewichtscoefficienten des Systems entsprechende Gewicht der freien Schwefelsäure durch die Gleichung wiedergegeben: $M = a \cdot 2,5 + 5b$. Es sollte daher für jedes Gewicht M der freien Säure in der Lösung, welches kleiner ist als M , ein größeres M'' (wenn $M'' = [a + b] \cdot 2,5$), das Nickel allein als Sulfür sich abscheiden. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß das nicht so ist, sondern daß das ausgefällte Nickelsulfür beträchtliche Mengen von Kobalt einschließt. Es geht daraus hervor, daß man aus einer Mischung der Salze der beiden Metalle weder das Nickel, noch das Kobalt aus seinen Lösungen abscheiden kann. Die von Delffs vorgeschlagene Methode ist daher nicht zulässig.

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handb., 6. Aufl. 3, 562. — ²⁾ Compt. rend. 106, 114. — ³⁾ JB. f. 1887, 478; f. 1882, 295. — ⁴⁾ JB. f. 1880, 1144.

P. Sabatier¹⁾ hat eine *Chlorwasserstoffverbindung des Kobaltchlorürs* dargestellt. Bekanntlich wird Kobaltchlorür aus seiner gesättigten, wässerigen Lösung gefällt, wenn man Salzsäure hinzufügt, und es lassen sich auf diese Weise wasserärmere Hydrate desselben erhalten. Die Löslichkeit des Salzes vermindert sich jedoch nicht in dem Maße, in welchem die Säure wächst, sondern geht, wie bei dem Kupferchlorür, durch ein Minimum hindurch, wie dies folgende Beobachtungen zeigen:

	Dichte der Lösung	Salzsäure in Aequiv.	Kobaltchlorür
I.	1,397	0	7,77
II.	1,307	1,99	6,13
III.	1,256	9,16	3,29
IV.	1,290	12,41	4,57
V.	1,314	16,24	4,70

Die letztere Lösung, der Luft ausgesetzt, entwickelt Salzsäure und setzt blaue Nadeln des amethystblauen Kobaltchlorürhydrats ab. Man kann aus diesen Versuchen auf die Existenz eines Chlorhydrats schließen, und in der That geben die erkalteten Lösungen einen pulverigen, hellblauen Niederschlag, der diese Verbindung zu sein scheint, sich aber beim Trocknen rasch zersetzt.

R. Engel²⁾ bemerkte bezüglich des *Chlorhydrats des Kobaltchlorürs*, daß Er³⁾ gleichfalls die Einwirkung der Salzsäure auf Kobaltchlorür studirt habe, ohne jedoch selbst bei -40° eine Chlorwasserbindung isoliren zu können. Das von Sabatier (oben) beobachtete hellblaue Pulver ist ein *Hydrat*, nicht ein Chlorhydrat des Kobaltchlorürs.

H. Rössler⁴⁾ besprach das für die keramische Industrie so wichtige Vorkommen von *Kobalterzen*. Die alten sächsischen und schwedischen genügen schon lange nicht mehr dem Bedarf, und so wird heutzutage wohl die größte Menge Kobalt aus dem neucaledonischen braunen *Manganeisenstein* gewonnen, welcher, getrennt von dem grünen Nickelerz, in großen Lagern gefunden

¹⁾ Compt. rend. 107, 42. — ²⁾ Dasselbst, S. 178. — ³⁾ Bull. soc. chim. [2] 30, 98. — ⁴⁾ Dingl. pol. J. 267, 518.

wird. Aber es giebt noch eine ganze Anzahl von anderen Materialien, welche Kobalt als Oxyd in grösserer oder kleinerer Menge enthalten, wie z. B. ein in der spanischen Provinz *Leon* vorkommendes schwarzes *Kupfererz*. Ferner läst sich in vielen *Braunsteinen* Kobalt nachweisen; am ärmsten scheinen die Braunsteine aus dem *Kaukasus* zu sein, sie enthalten nur 0,01 Proc., während manche Sorten von der Lahn, aus dem Odenwald und Spessart 0,1 bis 0,2, und manche spanische Braunsteine sogar 0,7 Proc. Kobalt enthalten. Besonders interessant ist das Vorkommen von kobalthaltigem Material bei *Imzbach* am Donnersberg in der *Pfalz*. Hier findet sich dort im Porphyr eine etwa 1 m weite Spalte, welche mit einer mulmigen, aus Eisenoxyd und Manganoxyd bestehenden Masse ausgefüllt ist, die einen Durchschnittsgehalt von 0,3 Proc. Kobalt neben 0,1 Proc. Nickel und ausserdem noch einige Proc. Kupfer und Blei zeigt. Eine grosse Anzahl von Erzen sorten des Handels, mehr ausländische als deutsche, haben einen merklichen Gehalt an Kobalt und Nickel; desgleichen finden sich in kupferhaltigen *Schwefelkiesen*, in dem Rohstein der Mansfelder Kupferwerke Kobalt, die, wenn auch der Gehalt an Kobalt nur einige Hundertel bis Zehntel Procent beträgt, bei den grossen in Betracht kommenden Massen erhebliche Quantitäten Kobalt repräsentiren.

A. Gorgeu¹⁾ theilte einige Beobachtungen über das Verhalten mehrerer Oxyde und Salze des Mangans beim oxydirenden Erhitzen mit. *Manganoxydul* giebt beim raschen und starken Erhitzen *Manganoxyduloxyd*; langsam u. z. derart geröstet, dass das Erglühen vermieden wird und dann bis zur Gewichtskonstanz in dunkler Rothgluth erhalten, entsteht *Mangansesquioxyd*. Erhitzt man zwischen 200 bis 430°, so ist die Oxydation des bei hoher Temperatur erhaltenen Manganoxyduls eine sehr langsame, es scheint selbst nach 40 oder 50 Stunden nicht über das Mangan- MnO_2 , 4MnO , hinauszugehen. Die Oxydation des bei Rothgluth dargestellten Monoxyds bei derselben Temperatur und während derselben Zeit, giebt stets ein sauerstoffärmeres Oxyd als

¹⁾ Compt. rend. 106, 703; Bull. soc. chim. [2] 49, 664.

das Sesquioxid. Die Wirkung der Luft bei einer Temperatur von 200 bis 430° konnte nicht bei den unter 400° dargestellten Manganmonoxyden untersucht werden, weil dieselben pyrophorisch sind; die einen bei 240°, die anderen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die bei der Oxydation des Carbonats und des Oxalats gemachten Beobachtungen gestatten jedoch den Schluss, dass das unter 200° gebildete Manganoxydul in das Dioxyd umgewandelt werden kann. Die rothen Oxyde, selbst die, welche bei lebhafter Rothgluth entstanden sind, oxydiren sich an der Luft, nachdem man sie vorher fein gepulvert hatte. Die Absorption des Sauerstoffs beginnt bei einer um so niedrigeren Temperatur und ist um so rascher, je niedriger die Temperatur bei der Bildung dieser Oxyde gewesen war. Die Dichte der leicht oxydablen Manganoxyduloxyde ist im Allgemeinen unter 4,70, die der schwieriger Sauerstoff absorbirenden höher als 4,80. Die Wirkung des Sauerstoffs auf die rothen Oxyde ist nicht von der Art, um eine merkbare Störung bei den Analysen zu verursachen, bei welchen das Mangan als Mn_3O_4 ermittelt wird. Denn bei dem bis zur Rothgluth erhitzten Oxyd ist eine Absorption von Sauerstoff während des Erhaltens beinahe Null. Das bei Dunkelrothgluth oder darüber gebildete *Mangansesquioxid* erleidet keine Veränderung bei Temperaturen, welche unterhalb derjenigen liegen, die seine Umwandlung in das rothe Oxyd bedingt. Das natürliche *Manganoxydhydrat*, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, oxydirt sich im Gegentheil leicht bei einer genügend lang auf 275 bis 295° gehaltenen Temperatur und geht in reines, wasserfreies Dioxyd über. Nur das bei niedriger Temperatur gebildete Mangansesquioxid ist daher fähig, sich höher zu oxydiren. Nachdem man so die Wirkung der Luft auf die drei Oxyde MnO , Mn_3O_4 und Mn_2O_3 kennt, ist es leicht, sich von den Producten Rechenschaft zu geben, welche beim Rösten des Carbonats, Oxalats, Acetats, Tartrats, Jodürs, Bromürs, Fluorürs und Chlorürs des Mangans entstehen. Es lässt sich nachweisen, dass die mit jeder dieser Verbindungen, ausgenommen dem Chlorid, erhaltenen Oxyde mit denjenigen identisch sind, welche die bei der Zersetzungstemperatur des Salzes entstandenen Monoxyde unter den gleichen Be-

dingungen des Erhitzens bilden würden. — Das *Carbonat* und *Oxalat*, welche sich unter 220° zu zersetzen beginnen, hinterlassen, rasch erhitzt, ein rothes Oxyd als Rückstand, das langsam zur Dunkelrothgluth gebracht und auf dieser Temperatur bis zur Gewichtseconstanz erhalten, in Manganesesquioxid übergeht; bei 270 bis 295° geröstet, wandeln sie sich langsam in Dioxid um und zeigen dadurch, bis zu welcher Oxydationsstufe das bei niedriger Temperatur gebildete Manganoxydul gelangen kann. Das *Acetat* und *Tartrat*, rasch erhitzt oder langsam zur Dunkelrothgluth gebracht, geben Mn_3O_4 oder Mn_2O_3 ; zwischen 250 und 430° bleibt das gebildete Oxyd bei dem *Manganit*, $3\text{MnO}_2, 2\text{MnO}$, stehen. Es rührt dies davon her, daß die Zersetzung dieser beiden Salze von einem Erglühen begleitet ist. Die *Halogenverbindungen des Mangans*, in feuchter Luft geschmolzen, geben krystallisirtes Sesquioxid, $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$. Innerhalb der geschmolzenen Masse bringt der Wasserdampf ein Oxychlorid hervor, das hierauf an der Luft gebildete Superoxyd sättigt sich mit Oxydul, und diese Verbindung scheidet sich in den Formen des *Hausmannits* ab. Röstet man die vier Halogenüre unterhalb der Rothgluth, d. h. vermeidet man das Schmelzen derselben, so sind die beobachteten Producte nicht mehr dieselben. Das gegen 250° zersetzbare *Jodür* bildet zuerst Sesquioxid, das aber in Oxyd, wenn das Rösten bei Dunkelrothgluth beendet wird, oder in das *Manganit*, $3\text{MnO}_2, 2\text{MnO}$, übergeht, wenn dieses unter 430° stattfindet. Das *Manganbromür* giebt zuerst rothes Oxyd, dann Sesquioxid. Das *Manganfluorür* liefert nur Sesquioxid. Das *Manganchlorür* wandelt sich bei sehr dunkler Rothgluth in gut krystallisirtes *Oxychlorid*, $2\text{MnCl}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, um. Bei allen diesen langsamen Oxydationen bilden sich somit, ausser den vier bekannten Oxyden, MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 und MnO_2 , nur noch die Manganite $\text{MnO}_2, 4\text{MnO}$ und $3\text{MnO}_2, 2\text{MnO}$.

Nach Demselben ¹⁾ kann der natürlich vorkommende *Manganit*, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch Erhitzen an der Luft bei 270 bis 310°

¹⁾ Compt. rend. 106, 1101; Bull. soc. chim. [2] 49, 753; Zeitschr. Kryst. 14, 629 (Ausz.).

wasserfreies *Mangandioxyd* umgewandelt werden. Im feinpulverten Zustande geht diese Umwandlung schon im Laufe von sieben Stunden von statten, bei den isolirten oder zu Gruppen gereinigten Krystallen ist sie natürlich langsamer. Die Producte der Oxydation des Manganits haben den metallischen Glanz beherrscht; der etwas violette Reflex der ursprünglichen Krystalle hat dem eisengrauen Aussehen der Pyrolusite Platz gemacht. Die Zerreiblichkeit des erhaltenen Dioxyds ist viel gröfser als die des Manganits, seine Härte 3 stimmt mit der zwischen 2,5 bis 3,5 schwankenden Härte der natürlichen Pyrolusite überein, auch seine Dichte 5,03 ist beinahe identisch mit der des Polianits und der beinahe wasserfreien Pyrolusite (5,05), sowie höher als die des Ausgangsminerals (4,39). Die Krystallform ist noch die gleiche wie die des Manganits, sie entspricht den in der Natur vorkommenden eichen und zerreiblichen Pyrolusiten. Es liegt daher eine pseudomorphose des Pyrolusits nach der Form des Manganits vor, oder mit anderen Worten, es ist die künstliche Darstellung des *Pyrolusits* mit seinen Haupteigenschaften und der Form, in der er gewöhnlich in der Natur vorkommt, erreicht worden. Es scheint diese Umwandlung des Manganits, der an und für sich so arm an Dioxyd ist, um zur Darstellung des Chlors dienen zu können, in ein sauerstoffreicheres Product auch im Grofsen ausföhrbar zu sein. Die einzige Vorsicht, die man dabei zu nehmen hat, ist die, dafs man bei einer Temperatur operirt, bei welcher das Wasser langsam ausgetrieben wird, weil sonst die Sauerstoffabsorption gehemmt wird. *Braunit*, *Hausmannit* und verschiedene *Psilomelane* absorbiren beim Erhitzen auf 200 bis 425° eine bemerkbare Menge Sauerstoff.

T. H. Thorpe und F. J. Hambly¹⁾ haben die Versuche von Franke²⁾, welcher bei der Zersetzung des *Dimanganheptoxyds* neben Mangandioxyd und Mangantrioxyd ein blaues Gas erhalten hat, das er für *Mangantetroxyd* hielt, wiederholt, konnten aber nicht die geringste Wahrnehmung von dem Auftreten eines solchen blauen Gases machen. Dagegen gelang es

¹⁾ Chem. Soc. J. 53, 175. — ²⁾ JB. f. 1887, 499, 505.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

Ihnen, das *Mangantrioxyd*, MnO_3 , darzustellen. Die erste Franke¹⁾ angegebene Methode, Einleiten von feuchter Kohlen- auf die Oberfläche der Lösung des Kaliumpermanganats in concentrirter Schwefelsäure, liefert nur äusserst wenig von dem Product. Bessere Resultate gewährt die zweite Methode, wenn die schwefelsaure Permanganatlösung aus einem Scheidetricke auf trockenes Natriumcarbonat tropfen lässt. Jeder Tropfen erzeugt einen röthlichen Nebel, der von dem Kohlensäurestrom fortgeführt wird, und in einer kleinen, mit Glasscherben gefüllten sowie in einer Kältemischung befindlichen U-Röhre verdichtet werden kann. Die Kältemischung ist nöthig, um die Zersetzung des condensirten Products in Sauerstoff und Mangandioxyd zu verhindern. (Das eigenthümliche Verhalten dieses Dampfes lässt vermuthen, dass er in Wirklichkeit aus einem äusserst feinstheiligen Körper besteht, der, wie die Nebel des Salmiaks oder des Schwefeltrioxyds, in der Luft schwebt, und wie die genannten Körper mit viel Luft oder Kohlensäure vermischt, durch Wasser unabsorbirt hindurch geht.) Die U-Röhre ist mit einer zweiten verbunden, welche verdünnte Schwefelsäure enthält, wie die Flasche, in welcher das Natriumcarbonat sich befindet, von kaltem Wasser umgeben ist, um eine Erhöhung der Reactionswärme möglichst zu verhindern. Das fein vertheilte, die röthlichen Nebel bildende Pulver, setzt sich auf den Glasstücken der zweiten U-Röhre als eine röthliche, amorphe, zerfliessliche Masse ab, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt. Auf dem Boden der Röhre, wo sich ein dichter Niederschlag bildet, erscheint es im reflectirten Lichte fast schwarz. In Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung $3 \text{MnO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HMnO}_4 + \text{MnO}_2$. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt es eine rothe Lösung, in welcher Mangan und Sauerstoff im Verhältniss 1 : 3 sich befindet; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es ferner eine Lösung von der gleichen Farbe, die man erhält beim Auflösen des Kaliumpermanganats in Vitriolöl. Das Mangantrioxyd liefert die Reaction des Ozons; es liegt je

¹⁾ JB. f. 1887, 499, 505.

den Beweis vor, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat wirklich *Ozon* gebildet wird.

E. S. Dana und S. L. Penfield¹⁾ haben die Krystallform des *Polianits* näher bestimmt. Die Untersuchung zweier Handstücke eines sehr flächenreichen, fast kugelförmige Krystalle bildenden und eines anderen von prismatischem Habitus ergaben quadratisches System mit den Formen (210), (101), (321), (110), (111), (221), (201). Danach gehört der Polianit, MnO_2 , zu der isomorphen Reihe Zinnstein, Rutil und Zirkon, wie dies besonders aus der Uebereinstimmung der Werthe der Verticalaxen und Pyramidenwinkel hervorgeht. Die Analyse ergab:

MnO	O	Fe_2O_3	SiO_2	Unlös.	Wasser
80,81	18,16	0,16	0,36	0,16	0,28

Das specifische Gewicht wurde zu 4,992 bestimmt, die Härte schwankt zwischen 6 und 6,5.

P. H. Walker²⁾ hat *Varvicit* in der Nähe der Blei- und Zinkgruben von Austinville, Wythe County, Virginia, untersucht. Er findet sich in Psilomelan und eisenhaltigem Thon eingebettet in strahlig angeordneten, faserigen Krystallen von braunschwarzer Farbe und Bruch, der Härte 1,5, sowie dem spec. Gewicht 3,27. Die Analyse ergab:

MnO_2	MnO	BaO	H_2O	SiO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
68,86	7,51	14,42	5,08	1,98	2,23

entsprechend der Formel $\text{BaMn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

F. P. Dunnington³⁾ gab auf Grund einer Reihe von Experimenten eine Erklärung über die Ablagerungen der *Manganerze*, wobei Er namentlich zu zeigen versuchte, daß das *Mangan* hierbei eine wichtige Rolle spiele. Bezüglich des Wie? muß auf das Original verwiesen werden.

A. König⁴⁾ machte Mittheilungen über ein neues Mineral von Franklin, N. J., für welches Er den Namen *Bementit* vorschlägt. Dasselbe kommt in hellgraugelben, sternförmigen, dem *Korphyolith* oder *Pyrophyllit* gleichenden Massen, gemengt mit

¹⁾ Sill. Am. J. [3] 35, 243. — ²⁾ Am. Chem. J. 10, 41. — ³⁾ Sill. Am. J. [3] 36, 175; Chem. News 58, 312. — ⁴⁾ Philad. Acad. Proc. 1887, 310.

Calcit, vor. Es ist leicht zerreiblich und zerbricht in kl. prismatische Partikelchen; es schmilzt in der Oxydationsflamme einem schwarzen Glas, giebt im Röhrchen Wasser und färbt sich chocoladebraun; in der Boraxperle zeigt sich Manganreaction; in heifser Salzsäure löst es sich, ohne zu gelatiniren. spec. Gewicht beträgt 2,981. Die Analyse gab:

SiO ₂	MnO	H ₂ O	FeO	ZnO	MgO
39,00	42,12	8,44	3,75	2,96	3,83

Schneider¹⁾ berichtete über neue *Manganerze* im District von Burgis. Das erst seit 1885 bekannte Vorkommen tritt an der Grenze zwischen einem diabas-mandelsteinartigen Gestein im Hangenden und einem zum Culm gerechneten dunkelgrauen Thonschiefer im Liegenden auf; es bildet ein mehrfach verwerfungsreiches Lager von 0,6 bis 1 m Mächtigkeit. Innerhalb der Lagerstätte findet sich ein durch seine schön fleischrothe Färbung und radialstrahlige Structur auffälliges Mineral in 1 bis 6 cm starken Trümmchen. Die Krystallform ist nicht sicher zu constatiren, das System wahrscheinlich triklin. H = 6 bis 7; D = 3,10. Schmelzbarkeit = 3; frisch ist es glasglänzend, ausgebleicht seidenglänzend, der Strich weiss; die Zusammensetzung ergab:

SiO ₂	MnO	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	Summe
43,92	38,23	8,00	8,49	0,29	0,69	0,28	99,90

Das Mineral wurde *Inesit* (von *Ives*, Fleischfasern) benannt.

R. W. Emerson Mac Ivor²⁾ hat über das Vorkommen von *Chromeisenstein* in Australien Mittheilung gemacht.

L. Fletscher³⁾ berichtete über ein Vorkommen von krystallisirtem *Chromeisen* in einem Meteoreisen, das um 1880 in 5 km von White Sulphur Springs in Greenbrier County, West Virginia, unter 89° 20' westlich von Greenwich und 37° 51' nördlich aufgefunden wurde. Es ist sehr weich, gegen Kupfersulfat sehr activ und zeigt vorzügliche Widmannstätten'sche Figuren. Mit Salzsäure entwickelt es eine Spur von Schwefelwasserstoff.

¹⁾ Zeitschr. deutsch. geolog. Gesellsch., Berlin 39, 829; Chem. Centr. 1888, 1016 (Ausz.). — ²⁾ Chem. News 57, 1. — ³⁾ Mineral. Mag. 7, 1. Chem. Centr. 1888, 909 (Ausz.).

Der Rückstand der unten angegebenen Analyse bestand aus *Chromeisen* in Pulverform und dünnen Blättchen, sowie einem 1 mm großen Krystall, an welchem sich die Flächen (111), (110), (221) mit genügender Schärfe messen ließen. Die Analyse ergab:

Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Rückstand
91,59	7,11	0,60	Spur	0,08	Spur	0,12

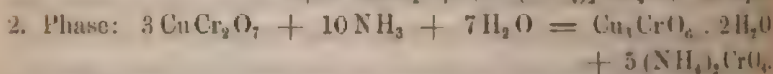
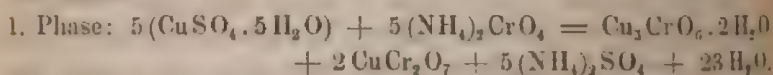
S. Meunier ¹⁾ hat durch Erhitzen von 148 g Kaliumchromat, 58 g Ferrocarbonat und 56 g Eisenfeilen in einem guten koks-fener *Chromeisenstein* künstlich dargestellt. Der nach dem Ausziehen der geschmolzenen Masse mit heißem Wasser hinterbleibende schwarze, nicht magnetische Rückstand ist zwar amorph, aber um ihn krystallisirt zu erhalten genügt es, den Tiegel mit einer kleinen Menge gepulverten Kryoliths auszukleiden und die Mischung mit einer dünnen Schicht derselben Substanz zu bedecken. Alsdann zeigt die ganz krystallinische Schmelze gut unterschiedene Zonen, von denen die sichtbarste mit großen, glänzenden Blättchen von *Eisenglimmer* erfüllt ist, während eine feinkörnige und stahlgraue Masse unter der Lupe aus kleinen, regulären Octaëdern zusammengesetzt erscheint, welche bei der Analyse die Zusammensetzung des *Chromeisensteins* ergaben.

L. Münzing ²⁾ hat die Krystallform des sauren *Natriumchromats*, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, näher bestimmt; es ist monosymmetrisch, $a:b:c = 0,5789 : 1 : 1,1764$ $\beta = 85^\circ 11'$. Beobachtete Formen: (001) $0P$, (100) $\propto P\infty$, (010) $\propto P\infty$, (011) $P\infty$, (012) $\frac{1}{2}P\infty$, (021) $2P\infty$, (101) $-P\infty$ ($\bar{1}01$) $+P\infty$, (111) $-P$, ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) $+P$. Es zeigt rothgelbe, große Krystalle von zum Theil 3 bis 4 cm Durchmesser, meist tafelförmig nach einer Pinakoidfläche; Dispersion $\rho > v$.

L. Balbiano ³⁾ machte einige Angaben über das *basische Kupferchromat*. Wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit einer solchen von neutralem Ammoniumchromat in der Kälte oder in der Wärme versetzt, so erhält man einen braungelben Nieder-

¹⁾ Compt. rend. 107, 1153. — ²⁾ Zeitschr. Kryst. 14, 64. — ³⁾ Accad. dei Lincei Rend. 1888a, 597; Gazz. chim. ital. 18, 195.

schlag von basisch chromsaurem Kupfer, $\text{Cu}_3\text{CrO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bei dieser Reaction wird aber nicht das Kupfer völlig ausgefällt, auch wenn ein Ueberschuss von Ammoniumchromat zugegen ist, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak fällt der Rest desselben als basisches Chromat vollends aus. Durch quantitative Versuche hat Er festgestellt, daß die Reaction zwischen Kupfervitriol und Ammoniumchromat durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:



Durch Zusatz von Ammoniak wird alles Kupfer ausgefällt, so daß die Gleichung gilt: $3(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}_3\text{CrO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$. Daß in der ersten Phase factisch *Kupferdichromat* gebildet wird, wird dadurch bewiesen, daß man bei der Behandlung des basischen Kupferchromats mit Chromsäure erst dann völlige Lösung erzielt, wenn die Menge der Chromsäure zur Bildung des Dichromats genügt. Die Lösung enthält keine freie Chromsäure. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure tritt jedoch, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Freese¹⁾ und im Widerspruch mit denen von Dröge²⁾, der hierbei krystallisiertes Kupferchromat erhalten haben will, Zersetzung ein, und es entsteht eine in Wasser nur theilweise lösliche Masse; in dieser Lösung ist freie Chromsäure enthalten. Versetzt man die wässrige Lösung des Kupferdichromats mit Alkohol, so fällt langsam ein braungelbgrünes Pulver aus, das größtentheils aus Chromoxyd besteht, während das Kupfer als essigsaures Salz in Lösung geht. Als einfachste Erklärung kann man annehmen, daß sich auch hierbei basisches Kupferchromat bildet, und daß die in Freiheit gesetzte Chromsäure den Alkohol zu Essigsäure oxydirt.

Lecoq de Boisbaudran³⁾ hat mehrere Abhandlungen über die Frage veröffentlicht: „In welcher Oxydationsstufe befinden

¹⁾ JB. f. 1869, 269. — ²⁾ JB. f. 1857, 248. — ³⁾ Compt. rend. 106, 452. 1761; 107, 311, 468, 490.

ach Chrom und Mangan in ihren fluorescirenden Verbindungen?"
 Zunächst hat Er die Fluorescenzerscheinungen beim reinen Kalk untersucht. Die erste Fluorescenz beobachtet man im Moment der Herstellung des elektrischen Stromes; sie dauert nur kurze Zeit, besitzt ein weißgrünes oder weißblaues Aussehen, der Schein ist glänzender, wenn die Färbung mehr gegen Grün sticht. Ein mäßiges Erhitzen der Röhre verhindert diese lebhafta Phosphorescenz. Sie zeigt sich vorzugsweise, wenn der Kalk im Luftstrome calcinirt wurde, tritt aber sehr zurück, wenn dies im Wasserstoff geschah. Die zweite Fluorescenz ist die eines manganhaltigen Kalkes; es ist ziemlich selten, daß man nicht eine schwache, an ihrer orangegelben Spectrallinie erkennbare Spur bemerkt. Die dritte Fluorescenz zeigt sich, wenn man den Inductionsstrom einige Augenblicke hindurch gehen läßt. Es entsteht gegenüber der negativen Elektrode ein rosenrother Fleck, welcher sich verbreitert und dessen Mittelpunkt bald blauviolett (vierte Fluorescenz) wird. Das Roth entwickelt sich nicht in den Theilen der Röhre, welche kalt und zu entfernt von der Elektrode sind. Die vierte Fluorescenz, welche gegenüber der negativen Elektrode entsteht und bei mäßiger Erwärmung der Röhre zunimmt, zeigt an ziemlich schönes Blauviolett. Wurde der Kalk im Wasserstoff calcinirt, so ist die blaue Fluorescenz viel schwächer. Die rothe Fluorescenz bleibt bestehen, sticht jedoch, wenn der Inductionsstrom sehr stark ist, gegen das Violett. Diese beiden Fluorescenzen sind daher ziemlich analog und scheinen von einer und derselben Ursache abzuhängen. Die rothe Fluorescenz scheint sich zu verhalten, als wenn sie aus der complementären Ergänzung des Blauen der blauvioletten Fluorescenz durch das Orange des manganhaltigen Kalks resultire. Danach ist es gestattet, die meisten beim Kalk beobachteten Fluorescenzerscheinungen auf Spuren von fremden Körpern zurückzuführen. Das gilt für den ersten weißgrünen Schein, welcher sich nicht zeigt, wenn der Kalk im Wasserstoff calcinirt wurde, sich dagegen vermehrt, wenn dem an der Luft calcinirten Kalk eine kleine Menge Chrom oder Kupfer zugesetzt wurde. Zur näheren Aufklärung dieser Verhältnisse hat Er eine Lösung von kohlensaurem

Kalk in Salzsäure durch kohlensaures Ammoniak fractionirt gefällt und die erhaltenen fünf Fractionen einzeln untersucht. Der Kalk der ersten Fällung giebt im luftleeren Raume und unter dem Einfluß einer passenden elektrischen Kraft zuerst einen weißgelblichen Schein, die Fluorescenz wird hierauf gelbrosa, dann röther, endlich entwickelt sich gegenüber der Elektrode ein Blauviolett, das sich vermehrt, wenn man die Röhre ein wenig erhitzt. Man sieht das Spectralband *Kalk + Mangan*, wodurch sich die gelbliche Fluorescenz erklärt. Die zweite Fällung zeigt ähnliche Erscheinungen, aber der erste Schein ist schon deutlich grün, es ist weniger gelbe und mehr blauviolette Fluorescenz vorhanden. Die dritte Fällung zeigt noch weniger gelbe und mehr blauviolette Fluorescenz. Der Kalk der vierten Fällung hat einen ersten, ziemlich lebhaften Schein von grünbläulicher Farbe. Die violette Fluorescenz ist sehr ausgeprägt, und beim gelinden Erwärmen der Röhre vermehrt sich dieselbe sehr. Die Spectralbande des manganhaltigen Kalkes läßt sich nicht mehr mit Sicherheit erkennen. Da der Strontian eine prächtig indigblaue Fluorescenz giebt, so hat Er untersucht, ob nicht diese Erde in der vierten Fällung zugegen sei. hat jedoch nur eine ganz außerordentlich geringfügige Menge davon nachzuweisen vermocht. Nach der Calcination im Wasserstoff giebt der Kalk der vierten Fällung einen verhältnißmäßig abgeschwächten und rosafarbigem, ersten Schein; die folgende Fluorescenz ist bedeutend weniger glänzend und von einem mehr oder weniger violetten Roth. Ein Gelbroth entwickelt sich gegenüber der activen Elektrode, und eine ähnliche Färbung zeigt sich auch an den kälteren und entfernteren Theilen der Röhre. Die Spectrallinie des Kalkes + Mangans ist gut sichtbar. Erhitzt man hinreichend die Röhre, so verschwindet das violette Roth, während ein schwaches Gelb überall sichtbar bleibt. Der Kalk der fünften Fällung giebt einen schwächeren, ersten Schein. Die blauviolette Fluorescenz ist etwas weniger lebhaft und das Rosa merklich weniger entwickelt als bei der vierten Fällung. Die Spectrallinie des manganhaltigen Kalkes sieht man nicht. — Setzt man dem *Calciumcarbonat Chromoxyd* oder *Ammonium-*

chromat hinzu und calcinirt stark an der Luft, so erhält man eine an Chromat reiche Masse, welche eine ziemlich schöne grüne Fluorescenz zeigt, deren Intensität von der Menge des Chromoxyds abhängt. Diese Fluorescenz ist gegen die Wirkung der Wärme sehr empfindlich und nur in einer gewissen Entfernung von dem Mittelpunkte der Einwirkung anhaltend. Gegenüber der Elektrode erscheint bald das Blauviolett und nimmt mehr oder weniger eine Rosafärbung an, wie im Falle des Kalkes + Eisen. Er hat Mischungen hergestellt von 1 bis 10 Thln. Chromoxyd auf 200 Thle. Calciumcarbonat. Mit $\frac{1}{200}$ Chromoxyd ist die Masse nach der Calcination an der Luft hellgrün, nach der Calcination im Wasserstoff beinahe weiß; mit $\frac{2}{100}$ bis $\frac{3}{100}$ Chromoxyd ist sie dagegen ziemlich dunkelgrün nach der Calcination an der Luft, sehr hellgrün, fast weiß nach der Calcination im Wasserstoff, mit $\frac{5}{100}$ Chromoxyd stark dunkelgrün an der Luft, hellgrün im Wasserstoff. Die im Wasserstoff calcinirten Massen geben keine Fluorescenz. Früher hatte Er keine besondere Fluorescenz mit chromhaltigem Kalk wahrgenommen und Er hat sich daher gefragt, ob nicht das grüne Licht auf Spuren von Kupfer zurückzuführen sei. Seine nach dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten jedoch diese Annahme nicht. Die Fluorescenz des *chromhaltigen Kalks* ist auch zu intensiv, um mit einiger Wahrscheinlichkeit der zufälligen Gegenwart des Eisens zugeschrieben werden zu können. Auch die durch Blei verursachte Fluorescenz ist ganz verschieden von der durch Chrom hervorgebrachten. Bezüglich der Zusammensetzung der *Chromverbindung*, welche das dunkelgrüne Product hervorbringt, fand Er, daß das Verhältniß von Cr_2O_3 : CrO_3 nahezu wie 1 : 4 ist. Es scheint jedoch nicht ein bloßes Gemenge von Chromat und Chromit vorzuliegen, denn der chromsaure Kalk ist hellgelb, das Chromit kaum hellgrün gefärbt. Bei der Calcination des chromhaltigen Kalkcarbonats ist noch Folgendes beobachtet worden: Der mittelst Ammoniumcarbonat gefüllte kohlen-saure Kalk giebt nach starkem Glühen an der Luft eine grüne Masse; füllt man mit kohlen-saurem Natron, so ist das beim Glühen erhaltene Product meistens rein gelb; dasselbe wird

jedoch auch grün, wenn man es vorher mit sehr verdünnter Salzsäure oder Chlorammonium angeätzt hat. Zusatz von Chlornatrium verhindert dagegen das Auftreten der gelben Farbe nicht. Die gelbe, von der Fällung des Calciumchromats und Chromoxyds mit Natriumcarbonat herrührende Masse, besitzt die interessante Eigenschaft, daß sie im Vacuum schön grün fluorescirt, übrigens gelb bleibt, wofür der Strom nicht zu lange fortgesetzt wird oder zu kräftig ist. Erhitzt man während des Durchganges des Stromes die Röhre mit einer Alkoholflamme, so wird die Masse um so grüner, je weniger Alkali sie enthält; sie fluorescirt grün nach dem Erkalten. Die gelbe Masse, mehrere Monate der freien Luft ausgesetzt, hatte sich wieder in Carbonat verwandelt, ohne ihre Farbe zu ändern. Im Vacuum fluorescirte diese Masse nicht mehr und blieb gelb, aber bei der elektrischen Erwärmung änderte sie ihre Farbe in grün, ohne jedoch Fluorescenz zu zeigen. Wieder calcinirt, nahm die Masse wieder ihre gelbe Farbe an, fluorescirt im kalten Vacuum, farbte sich grün beim Erwärmen und blieb fluorescirend nach dem Erkalten. — Bezüglich der *chromhaltigen* und *fluorescirenden Thonerde*, welche durch Glühen im Wasserstoffstrome bereitet wurde, ist schwerlich anzunehmen, daß sie eine höhere Oxydationsstufe des Chroms als Cr_2O_3 enthält; da sich dasselbe Product aber auch bei Gegenwart der Luft bildet, so scheint auch ein niederes Oxyd ausgeschlossen zu sein, will man nicht annehmen, daß dies in Folge der größeren Affinität für die Thonerde geschehe. Erhitzt man ein inniges Gemenge von *Thonerde* (aus Ammoniakalaun) und *Chromoxyd* (aus Quecksilberchromat) bei Silberschmelzhitze, so vereinigen sich die Bestandtheile wenig oder nicht; die Masse bleibt grün. Erst bei Weißgluth findet eine Reaction statt. Mit 1 bis 4 Proc. Chromoxyd ist das Product rosafarbig. Indem man das Chromoxyd vermehrt, wird die Masse grau, schließlicb grünlich, und bei genügender Menge desselben ist sie rein grün. Wenn das Chromoxyd bei niederer Temperatur gebildet ist, so vereinigt es sich noch besser mit der Thonerde. Durch Behandeln von Aluminiumchlorid erhaltene und stark geglühte, viel härtere und zusammenhängendere

Thonerde vereinigt sich fast nicht mit Chromoxyd. Die auf dieselbe Weise erhaltene, aber weniger stark calcinirte Thonerde giebt nach starkem Glühen mit Chromoxyd eine rosarothc Masse. Wenn man auf ein stark geglühtes, aber grün gebliebenes Gemenge von 1000 Thln. Thonerde und 87 Thle. Chromoxyd eine verdünnte Lösung von Alkalicarbonat giefst und aufs neue glüht, so ist die Verbindung noch unvollständig, denn die Masse ist grünlich oder grau; das Alkali scheint daher die Verbindung zu begünstigen, wenn auch nur wenig. Behandelt man Aluminiumchlorid mit Wasser, verdampft und erhitzt nur bis zu beginnender Rothgluth, benetzt die so erhaltene Thonerde mit *Ammoniumchromat* und glüht stark, so erhält man eine rothe und stark fluorescirende Masse. Thonerde aus Ammoniakalaun fluorescirt nach starkem Glühen an der Luft roth; fügt man jedoch zuerst 6 Proc. Kali in Form des Sulfats hinzu, so zeigt sich keine Fluorescenz mehr. Ebenso verhindert, wenn das Chromoxyd in geringer Proportion zugegen ist, eine unbedeutende Menge von Alkali die Vereinigung desselben mit dem Chromoxyd. Die Wirkung der Alkalien variirt daher sehr bemerklich mit dem Verhältniß zwischen Thonerde und Chromoxyd. Behandelt man Aluminiumchlorid mit Wasser, danach mit Schwefelsäure, verdampft und calcinirt stark anderthalb Minuten lang, so erhält man eine Thonerde, welche sich mit geglühtem Chromoxyd verbindet. Diese Thonerde enthält jedoch noch eine Spur von Alkali; denn indem man sie mäfsig mit Chromoxyd glüht, erhält man eine Masse, welche sich mit Mercuronitrat braungelb färbt. Chromsäure scheint dabei nur in Gegenwart einer Spur Alkali zu entstehen, denn mit ganz reinem Aluminiumchlorid erhält man eine Thonerde, welche, mit Chromoxyd gemischt und geglüht, sich mit Quecksilbernitrat nur gelblich färbt. Er hat nun eine Reihe von synthetischen Versuchen ausgeführt, bei welchen Mischungen von Thonerde und Chromoxyd bei verschiedenen Temperaturen von beginnender Rothgluth bis zur Weissgluth erhitzt wurden, konnte jedoch kaum eine Gewichts Differenz constatiren gegenüber derjenigen, die entstand, wenn die Oxyde ein- oder für sich erhitzt wurden. Er schließt daraus, daß sich das

Chrom im *Rubin* wahrscheinlich in der Form des *Sesquioxids* vorfindet; die Annahme, daß einerseits ein niedrigeres, andererseits ein höheres Oxyd entstehe, hat einen geringen Grad von Wahrscheinlichkeit. Diese rosarothte Verbindung ist wahrscheinlich auch die Ursache der Fluorescenz, denn diese nimmt in demselben Grade zu, in welchem die Intensität der Färbung wächst.

A. Vivier¹⁾ beschrieb ein neues *Molybdänsäurehydrat*, welches sich in Form von schönen, weißen Krystallen in einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure abgeschieden hatte und der Zusammensetzung $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprach. Nach einigen Versuchen gelang es ihm, das gewöhnlich sich in solchen Lösungen abscheidende *gelbe Hydrat*, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch passende Wirkung der Wärme bei Gegenwart einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure in das weiße Hydrat umzuwandeln. Es ist dazu nur nöthig, dasselbe während einiger Tage mit einer Gemenge gleicher Theile des Molybdänsäurereagens und Wasser auf 50 bis 60° zu erwärmen. Mehrere Versuche, dasselbe Resultat durch Erhitzen des gelben Hydrats mit destillirtem Wasser oder verdünnter Salpetersäure zu erreichen, hatten keinen Erfolg.

A. Coloriano²⁾ hat durch längere Digestion die durch Fällung mit molybdänsaurem Ammoniak erhaltenen amorphen *Metallmolybdate* mit kochendem Wasser nach und nach in den krystallisirten Zustand übergeführt. Die *Molybdate* des *Kobalts*, *Zinks*, *Mangans* werden auf diese Weise schon nach kurzer Zeit krystallisirt erhalten, bei dem *Nickelmolybdat* geht dagegen die Krystallisation sehr schwer und unvollständig von statten und beim *Uranomolybdat* konnte überhaupt keine Krystallisation wahrgenommen werden. Beim *Bleimolybdat* sah man nach einer ziemlich langen Digestion die Umwandlung in Krystalle eintreten, aber der amorphe Theil blieb stets in großem Ueberschuss, obgleich die erhaltenen Krystalle hübsche, vollkommen regelmässige Prismen waren, welche durch wiederholtes Schlemmen von dem amorph gebliebenen Theil getrennt werden konnten. Die erhaltenen Salze sind wasserhaltig, das Wasser entweicht jedoch bei 150° nur in sehr geringer Menge.

¹⁾ Compt. rend. 106, 601. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 50, 451.

geringer Menge und wird erst bei der Temperatur des siedenden Schwefels vollständig ausgetrieben. Das *Zinkmolybdat*, $\text{MoO}_3(\text{OH})\text{OZnOH}$, bildet weisse, durchsichtige, zu Büscheln gruppirte Nadeln, wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Das *Manganmolybdat*, $\text{MoO}_3(\text{OH})\text{OMnOH}$, bildet schwefelgelbe, dem Zinksalz ähnlich aussehende Nadeln; beim Erhitzen ändert sich ihre Farbe in orangeroth. Das *Kobaltmolybdat*, $\text{MoO}_3(\text{OH})\text{OCooOH}$, bildet glänzend violette Krystalle, die im sonstigen Aussehen und Verhalten den beiden anderen Salzen gleichen. Beim Erhitzen wird es rosaroth.

F. Mauro¹⁾ hat die folgenden *Fluoroxymolybdate des Ammoniums* näher untersucht, *Triammoniumfluoroxymolybdat*, $\text{MoO}_3\text{F}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$, erhält man durch Verdampfen einer Lösung von gewöhnlichem, molybdänsauren Ammon in überschüssiger, mit Fluorwasserstoff angesäuerter Fluorammoniumlösung in Form von Krystallen, welche nach den krystallographischen und optischen Untersuchungen von Sacchi orthorhombische Prismen, farblos, durchsichtig und glasglänzend sind. $a:b:c = 0,5452:1:0,8767$, beobachtete Flächen: (100), (010), (110) und (011). Winkel: (100):(110) = $28^\circ 36'$, (011):(0 $\bar{1}$ 1) = $82^\circ 29'$ und (011):(110) = $71^\circ 36'$. Es ist löslich in Wasser mit saurer Reaction und hinterlässt beim Erhitzen Molybdänsäureanhydrid. Es enthält kein Krystallwasser. *Fluorammonium-Molybdänsäureanhydrid*, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$. Diese Verbindung des Molybdänsäureanhydrids mit Fluorammonium bildet sich leicht, wenn man die Lösung des vorigen Salzes mit Ammoniak versetzt, wobei sie als mikrokrySTALLINISCHER, weisser Niederschlag sich ausscheidet. Um meßbare Krystalle zu erhalten, löst man die Verbindung in einer heißen, ammoniakalischen Fluorammoniumlösung und läßt an der Luft oder über Schwefelsäure verdunsten, wobei sich zuerst die genannte Verbindung, dann das später zu erwähnende octaëdrische Ammoniumfluoroxymolybdat in geringer Menge abscheidet. Löst man dagegen den ausfallenden Niederschlag in überschüssigem Ammoniak, so scheidet

¹⁾ Accad. dei Lincei Rend. [4] 4, 481; Gazz. chim. ital. 18, 120; Chem. Centr. 1888, 1056 (Ausz.).

sich zuerst wasserhaltiges Ammoniumdimolybdat aus, später erscheinen prismatische Krystalle neben Octaëdern. Die Fluor-ammoniumverbindung des Molybdänsäureanhydrids bildet re-ctanguläre Täfelchen mit zwei rhombischen Zonen; die Krystalle sind meistens zu Zwillingen derartig verwachsen, daßs anscheinend hexagonale Prismen resultiren; sie sind durchsichtig, schwach gelblich und zeigen Glas- bis Diamantglanz. $a : b : c = 0,57464 : 1 : 0,67705$; beobachtete Flächen, (010), (001), (110) und (011). Die Zwillingsebene ist (110). Als Winkel wurden bestimmt $(110):(1\bar{1}0) = 59^{\circ}46'$, $(010):(110) = 60^{\circ}07'$, $(010):(011) = 55^{\circ}54'$, $(110):(011) = 73^{\circ}47'$. Beim Lösen in Wasser tritt Zersetzung ein. Beim Erhitzen auf 100° bleibt die Verbindung unverändert, bei höherer Temperatur entweichen weißse Dämpfe und es hinterbleibt Molybdänsäure. Das *normale Ammoniumfluoroxymolybdat*, $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$, erhält man beim Verdunsten einer wässerigen mit Flußsäure angesäuerten Lösung der Verbindung des Anhydrids in durchsichtigen, farblosen, stark glasglänzenden, an der Luft anlaufenden, re-ctangulären Täfelchen oder Prismen des rhombischen Systems, isomorph mit dem normalen Ammoniumfluoroxymolybdat und -fluoroxyniobat von Marignac¹⁾. $a : b : c = 0,8413 : 1 : 1,0164$. Beobachtete Flächen: (010), (001), (011), (201) und (221). Winkel: $(001):(201) = 67^{\circ}31'$, $(001):(011) = 45^{\circ}28'$, $(001):(221) = 72^{\circ}26'$, $(201):(011) = 74^{\circ}27'$, $(011):(221) = 49^{\circ}31'$ und $(201):(221) = 37^{\circ}52'$. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt daraus beim Eindampfen in Tafeln, deren Ecken von Pyramiden mit gekrümmten Flächen abgestumpft sind. Bei 100° unveränderlich, verliert es bei höherer Temperatur Fluorammonium und Flußsäure, während Molybdänsäureanhydrid zurückbleibt. Ein *Doppelsalz von Ammoniumfluoroxymolybdat mit Ammoniummolybdat*, octaëdrisches *Ammoniumfluoroxymolybdat*, $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{F} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 = 2[\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O}]$, wird krystallisirt erhalten, wenn man eine Lösung von Triammoniumfluoroxymolybdat in Ammoniak an der Luft oder über Schwefelsäure verdunsten läßt; außerdem scheidet

¹⁾ JB. f. 1865, 198.

es sich auch aus einer Lösung des Fluorammoniummolybdänsäureanhydrids in Ammoniak, sowie aus den Mutterlaugen dieses Salzes, zusammen mit Ammoniumdimolybdat ab. Die Krystallform stimmt mit derjenigen des entsprechenden Doppelsalzes der Wolframsäure überein; es löst sich in Wasser und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung wieder unverändert ab. Bis 100° bleibt es unverändert, bei höherer Temperatur hinterbleibt Molybdänsäureanhydrid. *Ammoniumdimolybdat*, $2\text{MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Löst man das normale Ammoniumfluoroxymolybdat in Ammoniak und läßt die Lösung verdunsten, so scheiden sich farblose, durchsichtige und glasglänzende Krystalle der obigen Verbindung ab, die an der Luft allmählich trübe werden. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an, sie zeigen pyramidale Gestalt und oft dicke, polygone Täfelchen. In letzterem Falle erscheinen sie gewöhnlich triklin. $a:b:c = 0,99628:1:0,94497$; $\beta = 72^{\circ}47'41''$. Beobachtete Flächen: (100), (010), (011), (10 $\bar{1}$), (111) und ($\bar{1}$ 11); Winkel: (001) : (100) = $72^{\circ}48'$, (001) : ($\bar{1}$ 01) = $52^{\circ}44'$, (100) : (10 $\bar{1}$) = $54^{\circ}28'$. Bei 100° verliert das Salz etwas an Gewicht und in höherer Temperatur hinterbleibt Molybdänsäureanhydrid.

W. Feit¹⁾ hat eine Reihe, die Angaben von Knorre²⁾ im Allgemeinen bestätigende Untersuchungen über die *Wolframbronzen*³⁾ ausgeführt. Die Darstellung der von Knorre beschriebenen *Lithiumbronze* gelingt nicht leicht. Aus der Farbe der erhaltenen Producte glaubt Er schließen zu können, daß es mindestens zwei verschiedene Lithiumbronzen giebt, von denen die eine dunkelblau, die andere fast schwarz ist. Er hat ferner Versuche angestellt, um Verbindungen der *Lithiumbronzen* mit den *Natriumbronzen* und mit der *Kaliumbronze* zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde 1 Mol. $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ mit 1 Mol. $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ zusammengeschmolzen und das Gemisch mit Zinn reducirt. Nach der abwechselnden Behandlung mit Kalilauge und Königswasser

¹⁾ Ber. 1883, 133. — ²⁾ JB. f. 1883, 379. — ³⁾ Vgl. Wöhler, Ann. phys. [3] 2, 350; Malaguti, Ann. chim. phys. [2] 60, 271; Scheibler, B. f. 1860, 158; f. 1861, 222; Philipp, JB. f. 1882, 1379.

erwies sich das Product als ein Gemenge dreier verschiedener Substanzen, welche mit bloßem Auge deutlich erkannt werden konnten: einer tiefblauen, lithiumhaltigen Bronze, einer rothen und einer in goldgelben Würfeln krystallisirenden Natriumbronze. Wird das Gemenge von 1 Mol. $K_2W_3O_7$ mit 1 Mol. $Li_2W_{11}O_{41}$ der Reduction mit Zinn unterworfen, so erhält man nach dem Reinigen ein völlig homogenes Product aus violetten Nadeln mit blauer Endfläche bestehend, nur wenig verschieden von der Kaliumbronze. Das Pulver ist tiefblau gefärbt; mit Wasser aufgerührt, zeigt es im auffallenden Licht eine blaue, im durchfallenden eine grüne Farbe. Die Zusammensetzung ist $Li_2W_{11}O_{41} \cdot 3K_2W_3O_{12}$. Versuche mit Silber- und Thalliumwolframat zu ähnlichen Bronzen zu gelangen, lieferten zum Theil negative Resultate.

Fr. Kehrman¹⁾ hat Seine²⁾ Untersuchungen über Phosphorwolframsäuren durch entsprechende über Arsenwolframsäuren vervollständigt. Bezüglich des gelben Kalium- und Ammoniumsalzes der α -Anhydrophosphorwolframsäure³⁾ ist nachzutragen, daß dasselbe nicht mit 20, sondern mit 8 Mol. Wasser krystallisiert. Die krystallographische Untersuchung von A. Stuhlmann⁴⁾ ergab für das Kaliumsalz, $K_3PW_8O_{24} \cdot 8H_2O$, folgendes Resultat: asymmetrisch; $a:b:c = 0,6278:1:0,9508$; $\alpha = 80^\circ 26'$; $\beta = 118^\circ 34'$; $\gamma = 81^\circ 15'$. Beobachtete Formen: $(010) \propto \bar{P} \propto$, $(001) OP$, $(11\bar{1}) P$, $(110) \propto P$, $(1\bar{1}0) \propto P$, $(1\bar{1}2) \frac{1}{2} P$. Die Flächen sind meistens gekrümmt und verzogen und geben keine einheitlichen Reflexe. Das Ammoniumsalz, $(NH_4)_3PW_8O_{24} \cdot 8H_2O$, ist mit dem Kaliumsalz isomorph. — Arsenwolframsäuren und ihre Salze sind zuerst von Gibbs⁵⁾ dargestellt und untersucht worden, später stellte auch Fremery⁶⁾ eine Arsenwolframsäure dar, welcher Er die Formel $9W_2O_5 \cdot As_2O_5 \cdot 14H_2O$ zuertheilte. Eine Wiederholung dieser Versuche ergab, daß Fremery's Arsenwolframsäure ein Gemisch zweier deutlich verschiedener Säuren ist, und dass eine vollständige Analogie mit den Phos-

¹⁾ Ann. Chem. 245, 45 bis 57. — ²⁾ JB. f. 1887, 519. — ³⁾ JB. f. 1887, 521. — ⁴⁾ JB. f. 1880, 347. — ⁵⁾ Inauguraldiss., Freiburg 1884.

Phosphorwolframsäuren besteht. Zersetzt man in wässriger Arsensäure vertheilt, frisch gefällten, neutralen wolframsauren Baryt mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und verdampft das gelb gefärbte Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse, die in der hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst und mit gepulvertem Chlorkalium versetzt, einen krystallinischen Niederschlag der Kaliumsalze erzeugt, deren Trennung dadurch möglich wird, dass man im Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung zunächst das gelbe *Kaliumsalz der α -Anhydroarsenluteowolframsäure* in kurz prismatischen Formen anschießt, denen sich nach einiger Zeit concentrisch strahlig gruppirte, längere, dünnere Prismen, ebenfalls gelber Farbe, beigesellen. In diesem Moment gießt man die Lösung ab, und krystallisirt den ausgeschiedenen Antheil noch einige Mal um, bis die Bildung der Prismen nicht mehr bemerkbar ist. Das *lang prismatische β -Salz* ist in relativ geringer Menge vorhanden; es kann von dem α -Salz nur durch langsames Krystallisirenlassen der vereinigten Mutterlaugen und durch Auslesen seiner Krystalle getrennt werden. Die beiden Salze werden auch erhalten, wenn Natriumwolframat nach der für die α -Phosphorwolframsäure benutzten Methode mit überschüssiger wässriger Arsensäure gekocht wird. Wie die Kaliumsalze lassen sich auch die *Ammoniumsalze* trennen und reinigen. Aus dem α -*Ammoniumsalz* durch Kochen mit Königswasser nicht zu erhaltende *α -Arsenluteowolframsäure*, $H_3AsW_8O_{23} \cdot 16H_2O$, bildet gelbe, sechsseitige Tafeln mit denselben Eigenschaften, wie die Phosphorverbindung. Ihr *Kaliumsalz*, $K_3AsW_8O_{23} \cdot 8H_2O$, ist nach C. Stuhlmann ebenfalls triklin und isomorph mit dem Kaliumsalz der α -Anhydroarsenluteowolframsäure. Das *neutrale Silber Salz*, $Ag_3AsW_8O_{23}$, ist ein unlöslicher, weißer Niederschlag; ebenso das *Bleisalz*. Die neutralen Salze des Kupfers, Calciums, Magnesiums, Zinks trocknen zu durchsichtigen Firnissen ein; dagegen entstehen durch Versetzen ihrer Lösungen mit Salmiak oder Chlorkalium blätterig krystallisirende, leicht lösliche *Doppelsalze*. Aus den sauren Lösungen dieser Arsenwolframsäuren

kann die Arsensäure nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Letzterer reducirt lediglich einen Theil der Wolframsäure zu Wolframoxyden, wobei jedoch keine Zerlegung des Moleküls stattfindet.

C. H. Brandhorst und K. Kraut¹⁾ haben nach dem Verfahren von W. Gibbs²⁾ das saure duodeciphosphorwolframsaure Natron, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, dargestellt, indem Sie 1 g künftliches Natriumwolframat, $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mit 100 g krystallisirtem Dinatriumphosphat in 4 Liter warmen Wassers lösten, in die Lösung, unter Bewegen, 750 g vorher auf das Vierfache verdünnter Salzsäure von 1,175 spec. Gewicht langsam einfließen ließen, die Lösung zur Trockne verdampften und den Rückstand mit $2\frac{1}{2}$ Liter eines Gemisches von Weingeist und gleichviel Aether übergossen. Die nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirte ätherweingeistige Lösung hinterläßt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels einen blauen Rückstand, den man mit 1 Liter Wasser übergießt und durch Erhitzen mit Bromwasser oder etwas Salpetersäure entfärbt. Die etwas trübe Lösung läßt man in einer schief gestellten Kochflasche absitzen und verdunstet die vom Bodensatz abgegossene Flüssigkeit zur Krystallisation. Auf diese Weise dargestellt, bildet das saure phosphorwolframsaure Natron große gelbe Krystalle von 4,722 spec. Gewicht, die nach Liebisch optisch zweiaxig sind. Die Lösung enthält bei 20° noch 64,1 Proc. des krystallisirten Salzes und hat das spec. Gewicht 2,0. Eine concentrirte Kochsalzlösung fällt den größten Theil des gelösten Salzes als krystallinischen Niederschlag. Weingeist löst das Salz noch leichter als Wasser. Das spec. Gewicht der Lösungen des Salzes fanden Sie bei 20°:

Procentgehalt (p) . .	10,22	20,94	31,14	42,61	52,92	64,11
Spec. Gewicht (s) . .	1,085	1,190	1,316	1,496	1,702	2,001.

Daraus berechnet sich für das mit 27 Mol. Wasser krystallisirte Salz die Formel:

$$s = 0,99797 + 0,00844 p + 0,0000018 p^2 + 0,0000017245 p^3.$$

¹⁾ Ann. Chem. 249, 373. — ²⁾ JB. f. 1880, 345.

für das wasserfreie Salz die Formel:

$$s = 0,99797 + 0,009148p + 0,00000217p^2 + 0,0000021885p^3.$$

Die *Phosphorwolframsäure* stellt man aus dem Natriumsalz leicht her, indem man das Salz in der Hälfte seines Gewichtes Wasser löst, mit dem zehnten Theil seines Gewichtes an concentrirter Chlorwasserstoffsäure vermischt und mit so viel weingeistfreiem Aether schüttelt, daß ein kleiner Theil desselben sich als obere Schicht erhebt. Man trennt dann die untere ätherische Lösung der Phosphorwolframsäure von der mittleren, wässerigen Kochsalzlösung mit Hülfe eines Scheidetrichters, destillirt den Aether ab und läßt krystallisiren¹⁾. Die Krystalle sind nach Liebisch tesserale Octaëder, deren Flächenwinkel zu $70^{\circ} 32'$ gemessen wurde, einfach brechend ohne optische Anomalien. Sie sind identisch mit der von Gibbs²⁾ aus dem Quecksilberoxydulsalz abgeschiedenen Verbindung, und enthalten 53 Mol. Wasser. Daß bei der Einwirkung von alkoholfreiem Aether freie Phosphorwolframsäure, beim Abdampfen der Mischung und Ausziehen mit Aetherweingeist dagegen das saure Natriumsalz erhalten wird, erklärt sich dadurch, daß die freie Phosphorwolframsäure Chlor-natrium unter Entwicklung von Salzsäure zerlegt, und daß Aether aus der Lösung des sauren phosphorwolframsauren Natrons freie Phosphorwolframsäure aufnimmt, unter Bildung eines körnigen Pulvers, das $\frac{1}{3}$ mehr Natron als die angewandten Krystalle enthält. Krystallisirt man das saure Natriumsalz aus Salpetersäure um, so gelangt man auch auf diesem Wege zu einer freien Phosphorwolframsäure, die aus einer Verbindung der Säure mit 53 Mol. H_2O , mit der ebenfalls von Gibbs²⁾ beobachteten Säure mit 40 Mol. H_2O besteht. Zur Bildung der letzteren scheint die Anwesenheit einer grösseren Menge Salpetersäure erforderlich zu sein. Eine kalte, wässerige Lösung des sauren Natriumsalzes löst frisch gefällten kohlensauren Baryt und aus der erhaltenen Lösung fällt Weingeist ein *Natrium-Baryum-Doppelsalz*, $Na_2O \cdot 2BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 46H_2O$, welches durch

¹⁾ Vgl. Drechsel, JB. f. 1887, 523. — ²⁾ JB. f. 1890, 344.

Umkrystallisiren aus kaltem Wasser in kleinen, mattweißen, undeutlichen Krystallen erhalten werden kann.

J. Formanek¹⁾ hat eine Reihe von *alkalischen Uranylchromaten* wie: $K_2CrO_4 \cdot 2UO_2 \cdot CrO_4 \cdot 6H_2O$; $(NH_4)_2CrO_4 \cdot 2UO_2 \cdot CrO_4 \cdot 6H_2O$; $Na_2CrO_4 \cdot 2UO_2 \cdot CrO_4 \cdot 10H_2O$; $2UO_2 \cdot CrO_4 \cdot 11H_2O$ dargestellt und deren Eigenschaften beschrieben.

G. Greim²⁾ hat eine Reihe von *Zinkoxydkrystallen* aus den Hohöfen der Buderus'schen Eisenhütten bei Giessen, der Sophienhütte bei Wetzlar, von den Zinkhütten des Altenbergs bei Aachen untersucht, und folgende Combinationen beobachtet: $(10\bar{1}0)$ (0001); — $(10\bar{1}0)$ $(10\bar{1}1)$ (0001); — $(10\bar{1}0)$ $(10\bar{1}\bar{1})$; — $(10\bar{1}0)$ $(20\bar{2}1)$ (0001), dazu treten noch untergeordnet hinzu: $(10\bar{1}2)$; $(10\bar{1}3)$, $(20\bar{2}3)$, $(11\bar{2}0)$ und eine nicht bestimmbare Pyramide zweiter Ordnung.

A. M. Comey und C. Loring Jackson³⁾ haben das *Zinkoxyd-Natron*⁴⁾ im krystallisirten Zustande dargestellt. Wenn eine Lösung von Zink und Zinkoxyd in starker Natronlauge mit Alkohol geschüttelt wird, so trennt sich die Mischung beim Stehen in zwei Schichten, eine schwere wässerige und eine leichtere alkoholische Lösung. Wenn die schwerere wässerige Lösung in dieser Weise mit Alkohol zwei- bis dreimal behandelt worden ist, so erstarrt sie zu einer weißen krystallinischen Masse, welche unter 100° schmilzt. Die alkoholische Waschflüssigkeit setzt unter noch nicht näher ermittelten Bedingungen beim Stehen weiße, glänzende Nadeln ab, welche zu konischen oder sphärischen Gruppen vereinigt und oft über 1 cm lang sind. Die Krystalle, welche bei 300° noch nicht schmelzen, entsprechen der Formel $2Zn(O\text{Na}, OH) \cdot 7H_2O$. In natronhaltigem Alkohol oder Wasser lösen sie sich leicht, von alkalifreien Lösungsmitteln werden sie unter Abscheidung eines weißen Niederschlages zer-

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 710 (Ausz.); Casopis českého lékárnictva (böhmische pharmaceutische Zeitschrift, Prag) 12, 117. — ²⁾ Zeitschr. Kryst. 14, 410 (Ausz.); Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde 1886, 24, 59. — ³⁾ Ber. 1888, 1589; Am. Acad. Proc. 24, 14. — ⁴⁾ Vgl. Laux, Ann. Chem. 9, 133; Fremy, Compt. rend. 15, 1106.

setzt. Die schmelzbare krystallinische Masse scheint sich nur durch einen größeren Krystallwassergehalt zu unterscheiden.

A. Verneuil¹⁾ hat Untersuchungen über die *Phosphorescenz* der auf künstlichem Wege durch Sublimation dargestellten hexagonalen *Zinkblende* angestellt. Die natürliche Blende zeigt fast keine Phosphorescenz. Die durch Sublimation in einem Wasserstoffstrom von natürlicher Blende oder von künstlichem Schwefelzink erhaltenen hexagonalen Krystalle phosphoresciren jedoch in einem sehr schönen grünen, glänzenden Licht²⁾. Bedingung dabei ist, dass das Schwefelzink in der directen Berührung mit der Thonröhre oder in einem Thonschiffchen sich befinden muss; bei Anwendung eines Platinschiffchens erhält man ein Sublimat, das nicht phosphorescirt. Die Höhe der Temperatur scheint von keinem Einfluss auf die Phosphorescenz zu sein. Die Schnelligkeit des Gasstromes ist jedoch insofern von Bedeutung, als, wenn derselbe nicht rasch genug ist, um den durch Dissociation gebildeten Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff wegzuschaffen, ein nicht phosphorescirendes Präparat erhalten wird; erst bei einer größeren Geschwindigkeit des Gasstromes (eine Blase in der Secunde) erscheint die Phosphorescenz.

H. Baubigny³⁾ hat die Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs* auf eine *neutrale* oder *saure Lösung des Zinksulfats* näher untersucht. Im Allgemeinen wird jede Lösung von Zinksulfat oder Zinkchlorid, welche nicht mehr als 0,3 g Zinksalz in 100 ccm Lösung enthält, durch Schwefelwasserstoff im Laufe von einigen Stunden vollständig ausgefällt. Verdoppelt man die Menge des Zinksalzes, so ist die Fällung zuerst weniger vollständig, am Ende von 5 Stunden enthält aber die Lösung nur noch 4 bis 6 mg des Salzes, und wenn man die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes drei Tage verlängert, sind im Filtrat nur noch 1 mg Zinksalz nachzuweisen. In saurer Lösung bildet sich Schwefelzink erst im Verlaufe einiger Zeit und zwar um so rascher, je weniger Säure die Lösung enthält, ganz ebenso wie Er⁴⁾ es

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 47, 757. — ²⁾ Vgl. Sidot, JB. f. 1866, 4. —

³⁾ Compt. rend. 107, 1148. — ⁴⁾ JB. f. 1882, 295; f. 1887, 478 und dieser Bericht, S. 588.

früher bei den Sulfaten des Kobalts und Nickels beobachtet hatte. Bei 0,3 g Salz in 100 ccm Flüssigkeit mußte ungefähr an Schwefelsäure das 30fache vom Gewicht des Salzes hinzugefügt werden, bis kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoff mehr bei gewöhnlicher Temperatur entstand. Erwärmt man nun die Lösung, vermindert die Löslichkeit und vermehrt die Tension des Schwefelwasserstoffs, so bildet sich wieder Sulfür; man muß, um z. B. bei 100° die Wirkung des Schwefelwasserstoffes aufzuheben, von der freien Säure das 90- bis 100fache der in Verbindung befindlichen Säuremenge hinzusetzen. Die Menge der Bedingungen, welche bei der Umwandlung des Zinksulfates in Zinksulfid ins Spiel kommen, bringt es mit sich, daß in jedem einzelnen Falle ein verschiedenes, mit den Bedingungen veränderliches Resultat erhalten wird.

G. Andrée¹⁾ hat die Einwirkung von gewissen Oxyden auf die Chloride des Zinks und Mangans untersucht. Setzt man einer erwärmten, aber nicht kochenden Lösung von 500 g Zinkchlorid in 750 g Wasser nach und nach gelbes Quecksilberoxyd hinzu, bis die Lösung undurchsichtig wird, so schwärzt sich anfänglich das Oxyd, hierauf löst es sich reichlich auf. Der beim Erkalten sich abscheidende weiße Niederschlag ist amorph, und besteht aus Zinkoxychlorid, dem nur Spuren von Quecksilber anhaften. Pulverisirte Bleiglätte löst sich schwierig in einer heißen Lösung von Zinkchlorid, nach längerer Berührung und gelindem Kochen erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit feine, sehr glänzende Nadeln, welche man auf porösem Porcellan trocknet, und deren Zusammensetzung größtentheils einer Verbindung des Zinkoxychlorids, $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{ZnO}$ mit Zinkchlorid-Bleioxyd, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{PbO}$, entsprechen. Frisch gefälltes und noch feuchtes Kupferoxyd verwandelt sich rasch beim Kochen mit einer Lösung von Zinkchlorid in ein grünes Pulver. Nach längerer Einwirkung erhält man einen Körper von nahezu constanter Zusammensetzung $(\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot 2 \text{CuO}) \cdot (\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{CuO}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Bei der Einwirkung der gleichen Oxyde auf Manganchlorür erhielt Er folgende Resultate:

¹⁾ Compt. rend. 106. 854.

ist *Kupferoxyd* ein apfelgrünes Pulver von der Zusammensetzung $\text{nCl}_2 \cdot 3 \text{CuO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Mit pulverisirter *Bleiglätte* entstand nur *leioxychlorid* und beim Eingießen der Mutterlauge in viel Wasser *leioxychlorid*, $(\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Seine Versuche, ammoniakalische *Oxychloride* darzustellen, in welchen das Metall der mit dem Ammoniak verbundenen Basis ein anderes, als das des *chlorids* war, hatten trotz zahlreicher Bemühungen keinen Erfolg.

A. de Schulten¹⁾ hat die *wasserfreien Sulfate des Zinks und Cadmiums* krystallisirt erhalten, indem Er langsam die Lösung dieser Sulfate in concentrirter Schwefelsäure verdampfte und die anhängende Schwefelsäure danach in einer Platinschale bei mäßiger Hitze verflüchtigte. Besonders die Krystalle des *Zinksulfats* müssen sehr mäßig erhitzt werden, da sie sonst ihre Durchsichtigkeit verlieren. Die Krystalle des *Cadmiumsulfats* ertragen besser die Wärme. Die beiden Sulfate bieten sich in Form gut spiegelnder Krystalle dar, die des *Zinksulfats* werden jedoch bald trübe an der Luft, während die des *Cadmiumsulfats* sich viel langsamer verändern. Das spec. Gewicht des krystallisirten *Zinksulfats* ist 3,74 bei 15°, das Molekularvolumen 3; das spec. Gewicht des *Cadmiumsulfats* ist 4,72 bei 15°, sein Molekularvolumen 44. Das *Cadmiumsulfat* bildet orthorhombische abgeplattete Prismen, das *Zinksulfat* rechtwinkelige Tafeln des orthorhombischen Systems, welche identisch sind mit dem natürlich vorkommenden *Zinkosit*.

Derselbe²⁾ hat die *Einwirkung des Calciumcarbonats auf Chlor- und Bromcadmium*, in der Absicht, ein krystallisirtes *Cadmiumcarbonat* darzustellen³⁾, näher untersucht. Seine Versuche zeigten jedoch, dass der kohlensaure Kalk auf das *Chlorcadmium* bei einer Temperatur von 200° im zugeschmolzenen Rohr nicht nach der Gleichung $\text{CdCl}_2 + \text{CaCO}_3 = \text{CdCO}_3 + \text{CaCl}_2$ reagirt, sondern dass sich freie Kohlensäure bildet und dass die in kleinen hexagonalen Prismen sich ausscheidenden Krystalle aus einem *Oxychlorid des Cadmiums*, $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, be-

¹⁾ Compt. rend. 107, 405. — ²⁾ Daselbst 106, 1674. — ³⁾ Vgl. Darbiont, JB. f. 1850, 254.

stehen. Dieselben verlieren ihr Wasser vollständig erst beim Glühen. Ihr spec. Gewicht ist 4,56 bei 15°. Erhitzt man Cadmiumhydroxyd mit einer Lösung von Chlorcadmium im geschmolzenen Rohr, so erhält man ähnliche, sehr kleine Kryställchen, vermengt mit unregelmäßigen Körnern. Das Cadmiumhydroxyd wird übrigens schon in der Kälte von einer Lösung des Cadmiumchlorids, -bromids oder -jodids angegriffen und in eine amorphe Masse verwandelt, welche schon von Habermann¹⁾ durch Fällen einer Chlorcadmiumlösung mit verdünntem Ammoniak erhalten worden ist. Läßt man kohlensauen Kalk auf eine Lösung von Cadmiumbromid im zugeschmolzenen Rohr einwirken, so erhält man Krystalle des *Cadmiumoxybromids*. $\text{Cd}(\text{OH})\text{Br}$, aus mikroskopischen, dünnen, farblosen Blättchen bestehend, vom spec. Gewicht 4,87 bei 15°. Erhitzt man kohlensauen Kalk mit einer Lösung von *Jodcadmium*, so erhält man keinen Niederschlag.

H. N. Warren²⁾ gab einen einfachen Apparat an, um *krySTALLISIRTES KUPFER* auf elektrolytischem Wege zu erhalten, der übrigens nichts Neues bietet.

Nach Demselben³⁾ wird *Kupfer*, wenn es der Einwirkung von Schwefeldämpfen ausgesetzt wird, gleichmäßig von aussen nach innen mit einer Schicht von *Schwefelkupfer* überzogen.

Nach dem polytechnischen Notizblatt⁴⁾ erhält man schöne *Kupferkrystalle*, wenn man eine unten durch eine Schweinsblase verschlossene Röhre mit Kupfersulfatlösung füllt und noch einige Stücke Kupfervitriol in die Lösung hängt. Die Röhre taucht man in ein mit Chlornatrium gefülltes Gefäß und stellt einen galvanischen Strom dadurch her, daß man in das Kochsalz einen Zinkstreifen, in das Kupfersulfat einen Kupferstreifen hängt, welche beide mit einem Kupferdraht verbunden werden. Nach wenigen Tagen erscheinen auf dem Kupferstreifen kleine Krystalle von metallischem Kupfer, die schnell wachsen, einen schönen metallischen Glanz besitzen und aus chemisch

¹⁾ JB. f. 1884, 321. — ²⁾ Chem. News 57, 184. — ³⁾ Daselbst, S. 95. —

⁴⁾ Chem. Centr. 1888, 1168 (Ausz.); Polyt. Notizbl. 43, 166.

einem Kupfer bestehen. Auch von *Silber*, *Antimon*, *Wismuth* und *Zink* lassen sich in ähnlicher Weise Krystalle gewinnen.

A. Destrem¹⁾ hat die Abscheidung des *Kupfers* aus seinen Lösungen durch Zink näher untersucht. Das Aussehen des Kupfers, das durch das Zink ersetzt wird, ist bei den verschiedenen Salzen ein verschiedenes. Beim Sulfat, Nitrat, überhaupt bei allen Salzen mit starken Säuren, ist der Niederschlag wenig anhängend, pulverig und von kastanienbrauner oder schwärzlicher Farbe. In schwach alkalischen Lösungen, wie Cuprammoniumsulfat, ist der Niederschlag roth und vollkommen adhärent. Aus Lösungen von Kupfersalzen mit schwachen Säuren zeigt der Niederschlag die gelbe Farbe des Messings und haftet sehr fest. Führt man die Versuche derart aus, daß man ein Zinkblech während gleicher und sehr kurzer Zeit in die Lösung eines Kupfersalzes eintaucht, das Blech gut abwäscht, trocknet und wiegt, so findet man, daß nach dem ersten Eintauchen des Zinkblechs in das Kupfersalz stets eine Gewichtsvermehrung, bei den folgenden, in gleicher Weise vorgenommenen Eintauchungen eine bis zum Constantwerden fortschreitende Gewichtsverminderung stattfindet. Da das Aequivalentgewicht des Kupfers 31,75, das des Zinks 32,5 ist, so müßte sich in allen Fällen, wenn ein einfacher Ersatz des Kupfers durch Zink stattfände, ein Gewichtsverlust constatiren lassen. Rechnet man dazu die Farbe der Niederschläge von hellgelb bis kupferroth, das vollständige Anhaften derselben, so läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß in solchen neutralen oder schwach alkalischen Lösungen im ersten Augenblicke eine mehr oder weniger kupferreiche Legirung nach Art des *Messings* sich gebildet hat, die, wenn sie einmal nach dem ersten Eintauchen entstanden ist, wie eine geschlossene Kupferzinkkette wirkt, und von da an eine regelmäßige Zersetzung des Kupfersalzes unter Abscheidung gleicher Aequivalente veranlaßt.

E. Chuard²⁾ hat durch Krystallisation von *Kupferchlorid*-

¹⁾ Compt. rend. 106, 489. — ²⁾ Arch. ph. nat. [3] 19, 477 (Compte rendu des séances de la Société vaudoise des sciences naturelles à Lausanne).

lösungen unter 0° ein neues Hydrat des Kupferchlorids in blauen, wenig veränderlichen Krystallen, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, erhalten. Seine Existenz erklärt die bekannten Veränderungen der Farbe, welche eine Kupferchloridlösung zeigt.

R. Engel¹⁾ hat die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Kupferchlorid näher untersucht. Dieselbe entspricht im Allgemeinen dem schon von Ihm²⁾ früher formulirten Gesetz, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Dichte der Lösung	Milliaquivalente		Summe der Aequivalente
		des HCl in 10 ccm Lösung bei 0°	des CuCl_2	
I.	1,490	0	91,75	91,75
II.	1,474	4,5	86,8	91,3
III.	1,457	7,8	83,2	91,0
IV.	1,435	10,5	79,3	90,8
V.	1,389	20,25	68,4	88,65
VI.	1,319	37,5	50,0	87,5
VII.	1,231	70,25	22,8	93,05
VIII.	1,288	102,5	23,5	126
IX.	1,323	129	26,7	154,7

Da jedoch mit Zunahme der Salzsäure eine vermehrte Löslichkeit des Kupferchlorids eintritt, so scheint dies die Existenz einer Chlorwasserstoffverbindung des Kupferchlorids anzuzeigen. In der That gelang es Ihm auch, diese Verbindung in Form schöner tiefgranatrother Nadelchen zu isoliren. Sättigt man eine Lösung von Kupferchlorid (in 10 ccm Lösung 30 bis 35 Milliaquiv. von CuCl_2) bei 20 bis 25° mit Salzsäuregas, so erhält man beim Erkalten auf 0° eine prächtige Krystallisation dieser Chlorwasserstoffverbindung. An der Luft verliert sie sofort Salzsäure und wird grün; schon einige Stunden reichen zu dieser Umwandlung hin, wenn der Körper in dünner Schicht vorhanden, und die Chlorwasserstoffsäure durch einen Luftstrom fortgeführt wird. Begünstigt man nicht das Entweichen der Chlorwasserstoffsäure, so hält die Zersetzung an, die Dissociationsspannung ist daher unterhalb 760 mm. In einer Chlorwasserstoffgasatmosphäre hält

¹⁾ Compt. rend. 106, 273; Bull. soc. chim. [2] 50, 98. — ²⁾ JB f. 1886, 152.

die Verbindung sich gut, und es genügt, um eine theilweise zersetzte und grün gewordene Substanz wieder in die granatrothen Krystalle zu verwandeln, daß man Salzsäuregas darüber streichen läßt. Die Analyse führt zur Formel $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Da die Farbe der wasserhaltigen Kupferchloride grün oder blau ist, so deutet die rothe Farbe darauf hin, daß sich das Chlorid im wasserfreien Zustande darin vorfindet und daß sämmtliches Wasser von der Salzsäure gebunden ist.

Auch P. Sabatier¹⁾ hat über ein *Chlorhydrat des Kupferchlorids* Mittheilung gemacht. Leitet man einen Strom von Salzsäuregas in eine gesättigte Lösung von Kupferchlorid, so bräunt und erwärmt sich dieselbe, und beim Abkühlen erhält man eine beinahe compacte Krystallmasse des gewöhnlichen Hydrats, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; fährt man mit dem Einleiten fort, so verflüssigt sich die Masse aufs Neue, indem sie sich stark erhitzt, und bei der Abkühlung scheidet sich eine viel geringere Menge, anscheinend gelber Krystalle ab, welche abgesaugt sich wieder aus den gewöhnlichen Krystallen des Kupferchlorids bestehend erwiesen. Vermehrt man daher die Menge der Salzsäure fortwährend, so vermindert sich zuerst die Löslichkeit des Kupferchlorids, durchschreitet ein Minimum, um später wieder zuzunehmen, wie dies aus den folgenden Bestimmungen für eine Temperatur von $21,5^\circ$ festgestellt ist.

Proc. HCl	Proc. Cu	Proc. HCl	Proc. Cu	Proc. HCl	Proc. Cu
0	22,3	15,9	9,67	28,9	11,83
1,9	20,4	18,1	8,56	29,3	12,51
3,3	17,4	27,6	11,10		

Die Zunahme der Löslichkeit scheint genau mit der Aenderung der Farbe der Lösung von Grün in Roth zusammenzufallen. Erhitzt man die rothbraune Lösung auf 0° , so erhält man eine strahlig angeordneten Nadeln bestehende Krystallmasse von rother Farbe, welche sich nur unter ihrer Mutterlauge conserviren läßt, auf einer porösen Platte jedoch, sogar in einer Sauerstoffatmosphäre, in das gewöhnliche Chlorid übergeht.

¹⁾ Compt. rend. 106, 1724; Bull. soc. chim. [3] 50, 86.

Nach dem Verfahren von Recourat¹⁾ in geschlossener Röhre mittels festgestampften Kaolins getrocknet, ergaben sie die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. An der Luft verlieren Krystalle sofort ihre Salzsäure und gehen in die matten Nadeln des Chlorids, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, über. — Bezüglich der Mitteilung von R. Engel (s. S. 618) über denselben Gegenstand kannte Er²⁾ dessen Priorität an, ist jedoch der Ansicht, daß von ihm aufgestellte Formel die Zusammensetzung des Chlorhydrats des Kupfers richtiger ausdrücke, als die Analysen Engel, welche mit einem Präparat ausgeführt wurden, das eine oberflächliche Zersetzung erfahren hatte.

L. L. de Koninck³⁾ beschrieb die Darstellung des Kupferammoniumbromids. In eine Stöpselflasche bringt man eine wogene Menge Kupferspäne mit ungefähr zweimal so viel Wasser und fügt unter Umrühren und zeitweisem Abkühlen nach und nach Brom zu, bis das Metall sowie das anfänglich sich bildende Kupferbromür gänzlich verschwunden sind und Brom überwaltet. Die dunkelbraune Lösung wird in einer Schale erhitzt, bis der kleine Ueberschuß an Brom verschwunden ist. Zu der gebildeten Kupferbromid-Lösung fügt man nun eine entsprechende Menge Bromammonium im Verhältnisse von $2\text{NH}_4\text{Br}$ auf 1 Cu, und wirkt durch Concentriren und langsames Abkühlen die Krystallisation. Die Krystalle sind schön smaragdgrün, gut ausgebildet und scheinen dem rhombischen System anzugehören; ihre Zusammensetzung ist $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Unter dem Exsiccator verliert das Salz nach und nach sein Krystallwasser und zerfällt in ein schwärzliches Pulver. Die concentrirte Lösung ist dunkelroth, die verdünnte dagegen schwach bläulichgrün. Der Uebergang der Farbe findet (bei gewöhnlicher Temperatur) statt, wenn 1 Thl. Salz in 3 Thln. Wasser gelöst ist. Je höher die Temperatur, um so mehr Wasser kann man der Lösung hinzufügen, bis der Uebergang der rothen Farbe in die grüne erfolgt.

P. A. Latschinoff⁴⁾ hat das Verhalten des Kupfersulfats

¹⁾ JB. f. 1887, 515. — ²⁾ Compt. rend. 107, 40; Bull. soc. chim. [2] 171. — ³⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1888, 507. — ⁴⁾ Chem. Centr. 1888, 1 (Ausz.); Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1888 [1] 585.

gegen Wasser, Ammoniak und Salzsäure näher untersucht. Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, verliert bei 180° $4\frac{3}{4}$ Mol. Wasser, das letzte Viertel erst über 200° ; Kupferammonsulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$, bei 320° $4\frac{3}{4}$ Mol. Ammoniak, das letzte Viertel erst über 360° . Ammoniak verdrängt aus krystallisirtem Kupfersulfat das Krystallwasser vollständig; die umgekehrte Verdrängung konnte dagegen nicht beobachtet werden. Läßt man Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam über Kupfervitriol streichen, so wird anfangs kein Wasser verdrängt und es entsteht die Verbindung $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HCl}$; bei weiterer Einwirkung tritt Wasser und damit auch zugleich ein Theil des aufgenommenen Chlorwasserstoffs aus und es entsteht $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$. Schließlich bildet sich beim Darüberleiten von Luft $[\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_3 \cdot \text{HCl}$; das letzte Achtel Salzsäure läßt sich durch die Einwirkung von Luft nicht verdrängen.

G. Vortmann¹⁾ hat die schon wiederholt²⁾ studirte Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kupferoxydsalze aufs Neue untersucht. Bei Zusatz von Natriumthiosulfat zu einer Kupfersalzlösung findet eine bald verschwindende Braunfärbung statt; dieselbe hält sich beim Chlorid länger als beim Sulfat, ferner in concentrirter und kalter Flüssigkeit länger als in verdünnter oder warmer Lösung. Die Ursache dieser Braunfärbung rührt wahrscheinlich von einem braun gefärbten thioschwefelsauren Kupferoxyd her, welches aber sehr bald unter Bildung von Kupferoxydsulfat sich entfärbt. Dabei geht ein Theil des Natriumthiosulfats in Folge der Oxydation durch das Kupfersalz in tetrathionsaures Natron über; die Gegenwart von Schwefelsäure konnte Er dagegen niemals beobachten. Er fand ferner, daß das sich abscheidende gelbe Salz nicht homogen ist, sondern aus zwei Salzen besteht, welche man auf folgende Weise rein erhält. Versetzt man die Lösung von 2 Thln. krystallisirtem Kupfervitriol, in 5 Thln. Wasser gelöst, mit einer Lösung von

¹⁾ Monatsb. Chem. 1888, 165 bis 179. — ²⁾ Vgl. Lentz, Ann. Chem. 40, 99; Siewert, Ann. Phys. [1] 56, 823; Kessel, JB. f. 1877, 273; f. 1878, 288.

4 Thln. Natriumthiosulfat in 4 Thln. Wasser, d. h. mischt man die kalt gesättigten Lösungen dieser Salze im Verhältniß 1 Mol. Kupfersulfat zu 2 Mol. Natriumthiosulfat und läßt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder stellt sie in kaltes Wasser, so scheidet sich allmählich ein grünlichgelbes Salz in mikroskopisch kleinen, prismatischen Kryställchen ab, welche aus einem Doppelsalz von Cuprothiosulfat mit Natriumthiosulfat, $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bestehen. Wenn man jedoch die Kupfersulfat- und Natriumthiosulfatlösung vor dem Zusammenbringen auf 40° erwärmt und dann mischt, so steigt die Temperatur der Mischung um 5 bis 7° , und beim Stehen bei 40° scheidet sich ein intensiv citronengelbes Salz in mikroskopisch kleinen Krystallen ab, welche sich an den Wandungen des Gefäßes als Krusten oder Warzen absetzen. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist $3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; dasselbe ist dasjenige, für welches verschiedene Formeln¹⁾ aufgestellt worden sind, welche sich dadurch erklären, daß gewöhnlich ein Gemisch der beiden von Ihm beschriebenen Salze der Analyse unterworfen worden sind. Das Kupferthiosulfat selbst, welches v. Haüy dargestellt zu haben vermeint, konnte Er nicht erhalten. Auch bezüglich der Verbindungen, die auf 1 Mol. Cuprothiosulfat mit als 1 Mol. Natriumthiosulfat enthalten, stimmen die bisherigen Angaben ziemlich überein. Man erhält sie in Form von öligen Flüssigkeiten beim Versetzen der Lösung des $\frac{1}{2}$ -Doppelsalzes nebst der berechneten Menge Natriumthiosulfat mit Alkohol. Durch wiederholtes Verrühren mit erneuten Mengen absoluten Alkohols werden sie immer zähflüssiger und erstarren schließlich zu leicht zerreiblichen, krystallinischen, gelblichen bis weißen Massen. Sie sind beständiger als die oben beschriebenen Salze, lösen sich leicht in Wasser, sind jedoch nicht zerfließlich. Die Lösung giebt mit Baryumchlorid einen weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag des Baryumdoppelsalzes, $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die von Ihm analysirten Natriumdoppelsalze

¹⁾ Russel, Chem. Zeitung 9, 293; Jochum, JB. f. 1865, 394.
²⁾ v. Haüy, JB. f. 1854, 365.

hatten die Formel $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

R. Schneider¹⁾ hat durch Einwirkung einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung auf das von Ihm²⁾ früher erhaltene Kalium-Eisensulfid, $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$, unter Vermeidung des Zutritts der Luft *Cupro-Eisensulfid*, d. i. *Kupferkies* künstlich dargestellt. Die Einwirkung der Kupferlösung auf die mit luftfreiem, ausgekochtem Wasser übergossenen Krystalle des Kalium-Eisensulfids macht sich sehr bald an der Farbenänderung bemerkbar, indem die rothbraune Farbe der ursprünglichen Krystalle zunächst in Gelblichbraun übergeht, um ganz allmählich anfangs einen dunkleren, später helleren broncefarbenen Ton anzunehmen. Nach 24 bis 30 Stunden werden die Krystalle mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt, um den kleinen Rest vom unzersetzten Kaliumsalz ihnen zu entziehen und hierauf mit luftfreiem Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen, sowie im Vacuum oder im Kohlensäurestrome getrocknet, indem sie an der Luft durch oberflächliche Oxydation bräunlich bis purpurroth anlaufen. Die so erhaltenen Krystalle zeigen lebhaften Metallglanz und eine schön gold- bis messinggelbe, schwach ins Grünliche getönte Farbe; das spec. Gewicht ist 3,6. Die Analysen stimmten gut zur Formel des Kupferkieses, CuFeS_2 , resp. wie sich aus dieser Synthese ergibt, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$. Die geringen abweichenden Eigenschaften im Verhalten gegen Salz- und Salpetersäure der natürlichen Verbindung gegenüber der künstlich dargestellten erklären sich durch die erheblich dichtere Beschaffenheit der letzteren. Im Uebrigen zeigt der Vergleich der beiden Körper so viel Aehnliches, daß an der Identität derselben nicht gezweifelt werden kann.

F. Hillebrand und H. S. Washington³⁾ berichteten über einige seltene *Kupferminerale* aus Utah. 1. *Olivenit*. Das Mineral findet sich in wohl ausgebildeten Krystallen von prismatischem oder tafelförmigem Habitus. Die von Ihnen ausgeführten Messungen ergaben beträchtliche Abweichungen von denen Phillips⁴⁾.

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 569. — ²⁾ JB. f. 1869, 196. — ³⁾ Sill. Am. J. [3] 35, 298. — ⁴⁾ Aus dem Jahre 1823.

Sie fanden $a : b : c = 0,9396 : 1 : 0,6726$. Die gefundenen Abweichungen von rechten Winkeln unter den Axen sind zu unbedeutend, um die Annahme des monoklinen Systems zu rechtfertigen. 2. *Erinit*, bildet krystallinische Ueberzüge von grüner Farbe. Härte 4,5. Die Analyse ergab:

CuO	ZnO	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	H ₂ O
57,67	1,06	0,32	Spur	0,14	33,53	0,10	7,22
57,51	0,59	0,51	—	0,20	31,91	—	9,15

3. *Tirolit* findet sich in dünnen Schuppen auf Quarz, noch öfter in strahlig schuppigen Massen von schön apfelgrüner Farbe, manchmal mit einem Stich ins Blaue, vom spec. Gewicht 3,27 bei 20,5°. Nähere krystallographische Messungen waren unmöglich: optisch liefs sich die Dispersion $\varrho > v$, negative Doppelbrechung, die spitze Bisectrix senkrecht zur Spaltfläche und mit der c -Axe zusammen fallend, die stumpfe Bisectrix parallel a oder b bestimmen. Die Analyse ergab:

CuO	ZnO	CaO	MgO	As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O
45,22	0,04	6,84	0,05	29,78	Spur	?	17,26
46,38	Spur	6,69	0,04	26,22	Spur	2,27	17,57

Nimmt man die Schwefelsäure als von einer Beimengung von Gyps herrührend an, so berechnet sich die Formel $5 \text{ CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$. 4. *Calkophyllit* kommt in kleinen, sechsseitigen Tafeln vor, an welchen sich die Flächen OR , $-R$, $-\frac{1}{2}R$, $-\frac{1}{3}R$, $-\frac{1}{6}R$ messen liefsen. 5. *Klinoklas* kommt bald in deutlich ausgebildeten Krystallen, bald in cylinderförmigen oder kugelförmigen Formen von dunkelblauer Farbe vor. Das spec. Gewicht ist 4,38 bei 19°, die Härte 2,5 bis 3. Die Messungen, von denen nur wenige gut ausführbar waren, ergaben die für die Species neuen Flächen P und $\frac{1}{3}P$. Die Analysen führten zur Formel $6 \text{ CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

CuO	ZnO	As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
62,44	0,05	29,59	0,05	7,72	0,12	0,06

6. *Mixit* findet sich in zarten Büscheln seidenartiger Nadeln von weisslich- bis hellgrüner Farbe, welche jedoch unmöglich von einem nicht krystallisirten grünen Ueberzug gesondert wer-

Die Analyse macht jedoch die Zugehörigkeit zu alspecies wahrscheinlich. Dichte 3,79 bei 23,5°.

CaO	Bi ₂ O ₃	As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	H ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
0,26	11,18	28,79	0,06	11,04	0,42	0,97

nen des (7.) *Pharmakosiderits* wird nur angeführt. *t* kommt in zwei Typen vor. Beim einen, dem *gebrochantit*, herrscht der prismatische Habitus, beim *Makropyramide*, 12.1.4, vor. Die Messungen stimmen mit den für diese Species bekannten überein.

st und T. H. Norton¹⁾ machten Mittheilung über nen von *Kupferantimonid* im östlichen Theile von nicht weit von Mytilene. Das Mineral gleicht in dem natürlichen Silber, die frische Bruchfläche zeigt z, wird jedoch leicht, besonders in schwefelwasser-Luft getrübt. Es zeigt keine Spur von Krystallisationsstimmten Spaltflächen, sondern ist brüchig mit sehr uch. Härte 4 bis 5; die Schmelzbarkeit liegt zwinglanz und Natrolith, das spec. Gewicht bei 1,812. ergab im Mittel 73,37 Proc. Cu, 26,86 Proc. Sb, was en den Formeln Cu₅Sb und Cu₆Sb liegenden Zung entspricht. Durch Zusammenschmelzen von Kupfer im richtigen Verhältnisse läßt sich eine ganz ähnnde Legirung von Kupfer und Antimon erhalten. neral hat den Namen *Horsfordit* erhalten, zu Ehren r Horsford an der Universität Harvard.

geois²⁾ hat nach Seiner³⁾ Methode auch *Hydrocerussit* gestellt, indem Er auf eine Lösung von basischem .130° *Harnstoff* einwirken liefs. Beim Erhitzen im zun Rohr während einiger Stunden erhält man eine ystallisation von schönen perlmutterglänzenden Blättc. Gewichts 6,14, unter dem Mikroskop unter der naler tridymitähnlicher Tafeln von schwacher Doppel-

m. J. 10, 60; Chem. News 57, 138; Monit. scientif. [4] 2, mpt. rend. 106, 1641; Bull. soc. chim. [2] 50, 83. — ³⁾ JB.

brechung erscheinend. Die Substanz löst sich unter Brausen in Salpetersäure, bei 400° verliert sie Wasser und Kohlensäure. Die Zusammensetzung ist $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Dieselbe entspricht derjenigen einer großen Zahl von Bleiweißmustern, und es ist daher interessant, verschiedene Sorten von *Bleiweiß* einer mikroskopischen Untersuchung unter Anwendung einer starken Vergrößerung zu unterwerfen. Viele Bleiweißsorten, besonders die nach dem holländischen Verfahren dargestellte, zeigt nur kleine unbestimmbare Körnchen. Andere, besonders das „*Silberweiß*“, welches durch Fällen von neutralem Bleiacetat mit kohlensaurem Natron erhalten wird, bestehen jedoch fast gänzlich aus kleinen Prismen oder sehr spitzigen Doppelpyramiden des Cerussits. Nach dem heute fast ganz verlassenen Verfahren von Clieff dargestellte Bleiweiß ist beinahe ganz krystallinisch; der große Theil ist aus hexagonalen Blättchen gebildet, das Uebrige besteht aus den Nadeln des Cerussits. Alle Krystalle sind ziemlich schlecht ausgebildet. Es ist leicht, diese Thatsache durch einen directen Versuch zu bestätigen. Wird eine kochende Lösung von Bleiessig mit Kohlensäure behandelt, so erhält man eine Masse von kleinen, hexagonalen, oft sternförmig vereinigten Blättchen und gleichzeitig eine wechselnde Menge von kleinen Prismen des Cerussits. Kalte Lösungen von Bleiessig gehen mit Kohlensäure nur unbestimmbare, kugelige Aggregate. Dieselben hexagonalen Blättchen erhält man, indem man eine verdünnte Lösung von Bleioxydnatron mit Kohlensäure fällt. Aus *Hydrocerussit* besteht ferner der größte Theil des in perlmuttartig glänzenden Blättchen erscheinenden Niederschlages, mit welchem sich das Blei bei Gegenwart von destillirtem Wasser bedeckt. In diesem Falle beobachtet man häufig Krystallite, indem die Umrisse der Blättchen abgeschnitten und unregelmäßig verzweigt erscheinen. Dieser Versuch erklärt das Vorkommen des Hydrocerussits bei *Langban* (Schweden), wo das Mineral die native Blei bedeckt¹⁾.

L. Michel²⁾ stellte durch Erhitzen von 3 Aequivalenten

¹⁾ Vgl. Nordenskiöld, JB. f. 1878, 1222. — ²⁾ Zeitschr. Kryst. 11, 619 (Ausz.); Bull. soc. franç. Min. 1887, 10, 133.

phosphorsaurem resp. arsensaurem Blei oder eines Gemenges beider mit 1 Aeq. Chlorblei in einem Porcellantiegel, welcher in einem irdenen, mit Magnesia ausgefütterten Tiegel sich befand und hermetisch verschlossen war, bis zu 2 cm lange, 1 mm dicke, hexagonale Krystalle von *Pyromorphit* und *Mimetesit* dar. Durch Zusatz einer kleinen Menge Bleichromat erhält man gelbe oder orangefarbene, selten grasgrün gefärbte Krystalle.

L. G. Eakins¹⁾ hat zwei Sulfantimonite von Colorado untersucht. Das eine, aus einem *Bleisulfantimonit*, $3\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$, bestehend, bildet kleine, nadelförmige Kryställchen, zu grauschwarzen, verfilzten, wolligen Massen vereinigt. Das andere erscheint in Gruppen von nadelförmigen, aus verlängerten, tiefgefurchten Prismen bestehenden Krystallen, welche der Zusammensetzung $5\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ entsprechen. In ihrem Verhalten vor dem Löthrohr zeigen sich beide Mineralien ähnlich.

A. Sjögren und C. H. Lundström²⁾ haben ein neues *Bleisilicat*, das in den Mangangruben von Vermland vorkommt, beschrieben. Das neue Mineral, wegen seines hohen specifischen Gewichtes (6,55) *Barysil* genannt, ist dem Muscovit ähnlich und krystallisirt hexagonal. Seine Zusammensetzung ist $2\text{PbSiO}_3 \cdot \text{PbO}$, worin Bleioxyd zum Theil durch MnO , FeO , CaO und MgO ersetzt ist.

Leo Vignon³⁾ machte einige Angaben über das durch Fällung erhaltene Zinn. Man bringt in eine verdünnte Zinnchlorürlösung (100 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 2 Litern Wasser) zwei dünne Zinkbleche von etwa 80 g Gewicht und überläßt das Ganze sich selbst; nach 24 Stunden sammelt man das ausgeschiedene krystallisirte Zinn, wäscht es auf einem Sieb mit destillirtem Wasser aus, saugt ab und trocknet es zwischen Papier. Dieses Zinn läßt sich nicht schmelzen; in einer Porcellanschale an der Luft erhitzt, brennt es wie Zunder, in einer Porcellanröhre im Kohlenstoffstrome erhitzt, verwandelt es sich in unendlich viele kleine Zinnkügelchen, welche mit einem grauen Pulver gemengt sind,

¹⁾ Sill. Am. J. [3] 36, 450. — ²⁾ Ber. 1888, Ref. 286; Oefers. of Kongl. Soc. Vet. Akad. Förh. — ³⁾ Compt. rend. 107, 734.

und von dem sie durch Schlemmen getrennt werden können. Die Kügelchen bestehen aus gewöhnlichem Zinn, das Pulver verbrennt dagegen mit großer Energie, wenn es an der Luft erhitzt wird. Die Natur der angewandten Zinnlösungen scheint keine Wirkung auf die Bildung dieses unschmelzbaren Zinns zu besitzen, dagegen ist die Neutralität der Lösung oder die Anwesenheit von freier Säure von wesentlichem Einfluß. Zinnchlorür, Zinnchlorid oder in Salzsäure gelöstes Zinnoxid scheiden Zinn ab, welches schmelzbar ist und dem gewöhnlichen Zinn entspricht; aus den neutralen Lösungen der oben genannten Zinnverbindungen erhält man dagegen das *unschmelzbare Zinn*. Man beobachtet jedoch, daß diese Art von Zinn sich nie sofort abscheidet; das nach einer Viertelstunde abgeschiedene Metall schmilzt und verhält sich auch sonst vollkommen normal; erst nach und nach modificirt sich das abgeschiedene Zinn mehr und mehr und zwar um so rascher, je neutraler die ursprüngliche Zinnlösung war. Die nähere Untersuchung dieses modificirten Zinns, sein geringeres specifisches Gewicht von 6,910 bis 7,196 bei 15°, der Zinngehalt von 96 bis 97 Proc. Sn, die beim Calciniren an der Luft stattfindende Gewichtszunahme deuten darauf hin, daß das unschmelzbare Zinn keine neue Modification sei, sondern aus einem Gemenge von Zinn mit *Zinnoxidul* bestehe, in welchem 22,5 bis 33,4 Proc. von letzterem enthalten sein können. Diese verhältnißmäßig geringe Quantität an Oxydul reicht hin, um es unschmelzbar zu machen. Das durch die Wirkung des Zinks aus seinen neutralen Lösungen gefällte Zinn ist sehr oxydabel; einige Zeit der Luft ausgesetzt, enthielt es nach einigen Tagen eine beträchtliche, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes betragende Menge von Zinnoxidul.

H. Biltz und V. Meyer¹⁾ haben den Siedepunkt und das Molekulargewicht des *Zinnchlorürs* bestimmt. Der Siedepunkt des Zinnchlorürs wurde unter Anwendung des von Goldschmidt und V. Meyer²⁾ beschriebenen Luftthermometers bei einer Versuchsreihe zu 604,5°, bei einer zweiten zu 607,7°, im Mittel bei-

¹⁾ Ber. 1888, 22. — ²⁾ Vgl. die JB. f. 1882, 47 citirte Abhandlung.

der zu 606,1° gefunden. Bezüglich der *Dampfdichte* des Zinnchlorürs haben Sie die Beobachtung gemacht, daß der Dampf desselben bei Steigerung der Temperatur seine Dichte nur sehr allmählich verringert, so daß man ihn Hunderte von Graden über den Siedepunkt erhitzen muß, um zu dem Werthe SnCl_2 zu gelangen. Die Bestimmungen, die bei weniger als 100° oberhalb des Siedepunkts vorgenommen wurden, führten zu dem Ergebnis, daß die frühere¹⁾ Annahme, das Chlorür habe bei niederen Temperaturen die *Molekularform* Sn_2Cl_4 , nicht aufrecht erhalten werden kann. Die bei niederen Temperaturen erhaltenen Werthe sind zwar größer als die der Formel SnCl_2 entsprechenden, bleiben aber nicht constant. Das Zinnchlorür, als ein beständiger und leicht in beliebiger Menge zu beschaffender Körper von constantem Siedepunkte, vervollständigt in erwünschter Weise die Zahl der bei höheren Temperaturen anwendbaren Erhitzungsflüssigkeiten. Die drei Körper, Schwefel (448°), Phosphorsulfid (518°), Zinnchlorür (606°), liefern eine für derartige Untersuchungen nützliche Reihe von fixen Temperaturpunkten.

R. Engel²⁾ hat die *Einwirkung der Salzsäure* auf das *Zinnchlorür* untersucht. Die gewöhnliche Annahme, daß die Löslichkeit des Zinnchlorürs durch Salzsäure vermehrt werde, ist nur bis zu einem gewissen Grade richtig. Sobald die Menge der zugesetzten Salzsäure einen gewissen Werth erreicht, fällt sie Zinnchlorür aus der wässerigen Lösung und zwar so, daß 1 Aeq. Säure nahezu 1 Aeq. des Salzes ersetzt. Führt man fort, die Säure zu vermehren, so vermindert sich zunächst noch der Gehalt an Zinnchlorür in der Lösung, hierauf vermehrt er sich rasch und hört schließlich wieder auf, sich zu vermehren, wie dies aus folgender Tabelle, welche die in 10 ccm gesättigter Lösung enthaltenen Zinnchlorürmengen in Milliäquivalenten ausgedrückt enthält, hervorgeht.

¹⁾ Vgl. V. u. C. Meyer, JB. f. 1879, 49. In Rücksicht auf die beim Zinnchlorür gemachten Erfahrungen hält V. Meyer auch die damals für das Eisenchlorid gemachten Angaben (Mol.-Gew. = Fe_2Cl_6) nicht mehr für definitiv beweisend und hat daher eine erneute Untersuchung der Dampfdichte desselben begonnen. — ²⁾ Compt. rend. 106, 1398; Bull. soc. chim. [2] 50, 96.

	SnCl_2	HCl	Summe der Milliäquiv.	Spec. Gewicht	W_{asser} in Gramm
I.	74,0	0	74,0	1,532	8,33
II.	66,7	6,6	73,3	1,489	8,35
III.	63,75	13,54	77,29	1,471	8,19
IV.	68,4	24,8	93,2	1,524	7,87
V.	81,2	34,9	116,1	1,625	7,30
VI.	94,2	40,0	134,2	1,724	6,88
VII.	117,6	44,0	161,6	1,883	6,11
VIII.	147,6	49,4	197,0	2,114	5,38
IX.	156,4	66,0	222,4	2,190	4,71
X.	157	78,0	235	2,199	4,31

Eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Versuchs X erhält man, wenn man bei 0° einen Strom von trockenem Salzsäuregas über die Krystalle von Zinnchlorür leitet. Dieselben zerfließen theilweise und geben Krystalle von der schon von Ditte¹⁾ erhaltenen *Verbindung* $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, während die entstandene Flüssigkeit der Formel $\text{SnCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Diese Flüssigkeit scheint nicht nur eine Auflösung des Zinnchlorürs in Salzsäure, sondern eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Chlorwasserstoffverbindung des Zinnchlorürs zu sein. Dasselbe läßt sich auch bei 0° nicht fest erhalten, sondern krystallisirt erst unterhalb -28° in seidenglänzenden Nadeln, welche zwischen -28° und -27° wieder schmelzen. Drei während des Schmelzens herausgenommene Proben zeigten alle die Zusammensetzung $\text{SnCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, so daß hier ein bestimmtes *Chlorhydrat des Zinnchlorürs* vorliegt.

Th. König und O. von der Pfordten²⁾ haben in Fortsetzung Ihrer³⁾ Versuche über das Titan durch Einwirkung von Salzsäure auf Titanchlorid eine Reihe von *Oxychloriden des Titans* dargestellt. Trocken es Salzsäuregas wirkt auf das Titanchlorid gar nicht ein, auch in ätherischer oder alkoholischer Lösung wurde kein Körper erhalten, der mehr Chlor enthielt als das Chlorid, eine dem Zinnchlorid-Chlorwasserstoff oder Platinchlorid-Chlorwasserstoff entsprechende Verbindung des Titanchlorids mit Chlorwasserstoff giebt es somit nicht. Bei Gegen-

¹⁾ JB. f. 1883, 403. — ²⁾ Ber. 1888, 1708. — ³⁾ JB. f. 1886, 447 ff.

wart von Wasser, d. h. bei Anwendung concentrirter Chlorwasserstoffsäure, erhält man jedoch eine Reihe von Verbindungen, welche an der Stelle des Chlors im Titanchlorid Hydroxylgruppen enthalten. Die entstandenen Verbindungen besitzen allerdings sehr mangelhaft ausgeprägte physikalische Eigenschaften, zeigen keine Krystallisationsfähigkeit und gestatten auch nicht die Ermittlung ihres Molekulargewichtes. Die analytischen Resultate führen jedoch zu folgenden Verbindungen, $TiCl_4$, $TiCl_3(OH)$, $TiCl_2(OH)_2$, $TiCl(OH)_3$, welche als Chloride der *Orthotitansäure* bezeichnet werden können. Das *Trichlorid der Titansäure*, $TiCl_3(OH)$ wird leicht erhalten, wenn man die berechneten Mengen Titanchlorid und Salzsäure auf einander wirken lässt. Das Zusammenbringen der beiden Körper hat mit großer Vorsicht zu geschehen, da die Einwirkung eine sehr heftige ist. Nimmt man so viel Salzsäure, dass ihr Wassergehalt 1 Mol. auf 1 Mol. Titanchlorid beträgt, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu einem festen Körper, dem Trichlorid. Fügt man zu Titanchlorid allmählich concentrirte Salzsäure, so entsteht das *Dichlorid*, $TiCl_2(OH)_2$, und dieses löst sich in überschüssiger Salzsäure auf. Derselbe Körper entsteht aber auch, wenn man so wenig Salzsäure verwendet, dass noch etwas Titanchlorid unangegriffen bleibt; auch wird er bei der Einwirkung von möglichst wenig Wasser erhalten. Das Tri- und Dichlorid der Titansäure zerfließen an der Luft und bilden mit dem Wasserdampf das *Monochlorid*, $TiCl(OH)_3$, unter gleichzeitigem Freiwerden von Salzsäuregas. Dieses Monochlorid verändert sich an der Luft nicht weiter; erwärmt man es aber längere Zeit auf dem Wasserbade, so dass Wasserdampf Zutreten kann, so verliert es reichlich Salzsäuregas, ohne jedoch vollständig in Titansäurehydrat $Ti(OH)_4$ überzugehen. Zur Darstellung des Trichlorids der Titansäure bringt man 15 g Titanchlorid allmählich zu 2 ccm 36 proc. Salzsäure; unter starkem Aufblähen entsteht eine feste Verbindung, welche möglichst rasch ins Vacuum gebracht werden muss. Nach einigen Tagen ist der Körper chlorwasserstofffrei und stellt dann eine gelbe lockere Masse vor, welche in Wasser und Alkohol unter starkem Zischen leicht löslich ist. Mit absolutem Aether

behandelt, tritt unter ebenfalls heftiger Reaction zuerst Lösung ein, ein weiterer Zusatz bewirkt aber die Ausscheidung eines weissen Körpers, der an der Luft sofort zerhiefst. Die wässerige Lösung ist ziemlich beständig. Das auf verschiedene Weise dargestellte *Dichlorid*, $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, bildet eine sehr voluminöse gelbe Masse, wenn es aus den berechneten Mengen Titanchlorid bereitet, oder es ist glasartig, wenn es durch Verdunsten der Lösung von Titanchlorid in Salzsäure entstanden ist. In Alkohol und in Aether löst es sich; aus letzterer Lösung wird durch viel absoluten Aether ein weisser Körper ausgefällt. Die Lösung in Wasser, die ruhig von statten geht, scheidet beim Kochen sofort Titansäure ab. Das *Monochlorid der Titansäure*, $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl}$, bildet sich bei der Einwirkung des Wasserdampfes auf das Tri- oder Dichlorid an der Luft; die beiden Chloride zerhiefen dabei zunächst und gehen nach etwa einem Monat wieder in feste Form über. Das Monochlorid ist weifs, absolut luftbeständig und löst sich viel schwieriger in Wasser. Bei der wasserfreien Verbindung ist sogar zur Darstellung einer vollkommen klaren Lösung der Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure erforderlich. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether. •

R. F. Wagner¹⁾ machte Angaben über das *Titanchlorid* und die *Titansäure*. Das rohe Titanchlorid hat stets eine gelbliche oder grünliche Farbe, welche in der Regel durch Eisenchlorid und freies Chlor, sowie durch Zersetzungsproducte des Titanchlorids durch Feuchtigkeit verursacht wird. Auch das Vanadinoxchlorid kann nach von der Pfordten²⁾ eine Gelbfärbung bedingen. In den von Ihm dargestellten oder aus chemischen Fabriken bezogenen Präparaten konnte Er jedoch nur in einem Falle etwas Zinnchlorid, sonst ausser Eisen keine fremden Elemente entdecken. Chlor, Salzsäure und Eisenchlorid entfernt man durch ein- oder zweimalige langsame Destillation über Natriumamalgam. Bei fractionirter Destillation enthält die mittlere Fraction auch keine Zersetzungsproducte des Titanchlorids. Durch Eintropfen von Titanchlorid in Wasser löst sich

¹⁾ Ber. 1888, 960. — ²⁾ JB. f. 1886, 449.

eine klare Lösung erzielen. Spritzt man aber Wasser in kleinen Portionen in das Chlorid hinein, indem man hiernach stets umschüttelt, so erhält man unter Entweichen von Salzsäure und Stanchlorid zuerst feste Zersetzungsproducte, dann eine grünlich-weiße, sehr zähe Flüssigkeit, endlich eine farblose Lösung, welche trotz der starken Erhitzung völlig klar ist und das Verhalten von Orthotitansäure zeigt. Das aus einer klaren Lösung in Salzsäure oder Schwefelsäure kalt gefällte und gewaschene *Orthotitansäurehydrat* liefert nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft nicht bloß weißes, sondern je nach der Behandlung auch grünes und weiterhin braunes bis schwarzes Hydrat, welches schließlich aus jedem Orthohydrat entsteht. Selbst das ganz dunkle Hydrat zeigt noch die der Orthotitansäure eigenthümliche Feuererscheinung. Unmittelbar nach dieser hat die Titansäure röthliche oder rothgelbe Farbe. Erhitzt man noch genügend feuchtes und noch nicht hart gewordenes Orthotitansäurehydrat in einem Platintiegel vorsichtig, so vollzieht sich ein merkwürdiger Farbenwechsel, welcher auf der schnellen Aufeinanderfolge der verschiedenen Zustände der Titansäure beruht. Durch vorsichtiges Erhitzen kann man der Titansäure, an welcher sich die Glüherscheinung vollzogen hat, eine immer hellere Färbung verleihen, bis sie fast ganz weiß geworden ist. Dieses weiße Oxyd erscheint heiß noch immer citronengelb. Beim fortgesetzten Erhitzen wird die Titansäure mehr und mehr bräunlich. Ein dem erstofsenen Rutil äußerst ähnliches Product kann man aus dem durchscheinenden grünen Hydrat erhalten. Die Titansäure hat keinen Glanz und behält sehr lange ihre weiße Farbe, wenn sie noch feucht einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Solche feuchte Titansäure wird nur durch andauerndes heftiges Glühen etwas glänzend und diaphan. Das durch Kochen gefällte *Metatitansäurehydrat*, welches nach H. Rose keine Feuererscheinung zeigen und weiß bleiben soll, kann nach Ihm schon durch vierstündiges Glühen eine bräunliche Farbe erlangen. Dieselbe ist ziemlich hell und wird selbst durch anhaltendes Glühen kaum dunkler. Läßt man Orthotitansäure längere Zeit unter Wasser stehen, so verwandelt sie sich zum Theil in Metatitansäure,

Dasselbe ist der Fall, wenn man das Orthohydrat mit kaltem, noch mehr, wenn man es mit heißem Wasser auswäscht. Wird solche Titansäure gegläht, so nimmt sie theilweise oder ganz eine graue oder bläulichgraue Farbe an.

A. Piccini¹⁾ nimmt bezüglich der Auffindung der von A. Classen²⁾ durch Einwirkung von *Wasserstoffhyperoxyd* auf *Titansäurelösungen* erhaltenen und sowohl zum qualitativen Nachweis als auch zur quantitativen Bestimmung der Titansäure vorgeschlagenen *Uebertitansäure*, TiO_3 , die Priorität³⁾ in Anspruch, was von A. Classen⁴⁾ bestritten wird.

W. E. Hidden⁵⁾ fand in dem Sommer 1879 in den Waschrückständen der Whistnant Goldgrube Polk County, Nordcarolina, neben Gold, Zirkon, Xenotim, Monazit und Rutil, kleine, aus Prisma, Pyramide und einem basischen Flächenpaar zusammengesetzte Krystalle, deren rhombische Natur sofort ins Auge fiel. Eine genauere krystallographische Bestimmung durch Des Cloizeaux ergab als Axenverhältniß 0,99275 : 1 : 0,92337. Spec. Gewicht = 4,285. Nach den Analysen von Damour und Penfield besteht das Mineral aus reiner *Titansäure*, und stellt demnach eine *vierte Modification* derselben vor. Er nennt es *Edisonit*.

L. Lévy⁶⁾ hat eine *Verbindung des Titans mit Silicium und Aluminium* dargestellt, welche in einigen Eigenschaften von der von Wöhler⁷⁾ beschriebenen, aber nicht analysirten Verbindung abweicht und wahrscheinlich zwei isomorphe krystallisirte Körper, TiAl_2 und SiAl_2 , enthält. 10 g Titan, 35 g in feine Stücke zerschnittener Aluminiumdraht, je 35 g geschmolzenes Kochsalz und Chlorkalium werden in einem Porcellantiegel, welcher zum Durchleiten von Wasserstoffgas eingerichtet ist, unter einer Decke von Kohle und Rutil, bei hoher Temperatur in einem Perrot'schen Ofen anderthalb Stunden zusammengeschmolzen. Beim langsamen Erkalten erhält man krystallinische Blättchen, welche in das geschmolzene Metall und die Chloride

¹⁾ Ber. 1888, 1391. — ²⁾ Siehe den analytischen Theil dieses JB. —

³⁾ JB. f. 1882, 350; f. 1883, 405. — ⁴⁾ Ber. 1888, 1519. — ⁵⁾ Sil. Am. J. [3] 36, 272. — ⁶⁾ Compt. rend. 106, 66. — ⁷⁾ JB. f. 1890, 130.

angebettet sind, und die man durch Waschen mit Wasser und sehr verdünnter Salzsäure, sowie Auslesen der schön spiegelnden Blättchen von anderen unlöslichen Rückständen isoliren kann. Diese Blättchen, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, bezeugen eine Stahlfarbe, das spec. Gewicht 3,11 bei 16° und zeigen unter dem Mikroskop Krystallgruppen mit Winkeln von 90°. Sie sind sehr zerbrechlich und leiten die Wärme gut. Sie verbrennen beim Glühen im Sauerstoff unter Funkensprühen; an der Luft sind sie unveränderlich; Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen wirken nicht auf dieselben ein. Die Halogene greifen sie unter Feuererscheinung an. Ueberhitzter Wasserdampf, Salpetersäure, selbst rauchende, ist darauf ohne Wirkung. Auch in der Wärme wirkt die Salpetersäure wenig ein. Dadurch, sowie durch ihre Dichte, unterscheidet sich diese Legirung von der von Wohler erhaltenen. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure greifen sie in der Kälte nur schwach, in der Hitze stärker an. Königswasser ist ihr eigentliches Lösungsmittel; doch bleiben auch hierdurch einige schwarze Partikelchen, wahrscheinlich Kohle, aufgelöst. Flusssäure greift nur schwierig an; von Kalilauge wird dagegen die Legirung vollständig unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Die Analyse ergab: 70,92 und 71,2 Proc. Al, 26,8 und 26,5 Proc. Ti, 2,17 und 2,22 Proc. Si; woraus sich nahezu die Formel $9\text{TiAl}_4\text{SiAl}_4$ ergibt.

Derselbe¹⁾ hat ausser dem früher²⁾ mittelst der Fluoride erhaltenen Zinktrinitanat vier neue *Zinktitanate* dargestellt, indem er Titansäure mit Mischungen von Zinksulfat und Kaliumsulfat zusammenschmolz. *Zweibasisches Zinktitanat*, $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{ZnO}$, erhält man beim Erhitzen von 2 Thln. Titansäure, 15 Thln. Kaliumsulfat und 15 Thln. Zinksulfat in einem Tiegel bei Weissgluth. Auch das anderthalbfach basische Zinktitanat geht in dieses Titanat über, wenn man es mit einem Ueberschusse von Alkalisulfat oder -chlorid zusammenschmilzt. Es zeigt kleine, schwarze, krystallinische Stückchen vom spec. Gewicht 4,16 bei 20°, welche von Chlor zersetzt, von Wasserstoff nicht angegriffen werden. *Andert-*

¹⁾ Compt. rend. 107, 421. — ²⁾ JB. f. 1887, 552.

halbbasisches Zinktitanat, $2\text{TiO}_2, 3\text{ZnO}$, bildet sich beim Erhitzen zur Dunkelrothgluth eines Gemenges von 1 Thl. Titansäure, 5 Thln. Zinksulfat und 1 bis 2 Thln. Kaliumsulfat. Man erhält derart eine feste Masse, welche man aufs Neue mit Zinksulfat und dem Schmelzmittel schmilzt, sowie mit Schwefelsäure auswäscht. Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver von der Dichte 3,83 bei 20° , unzersetzt durch Hitze. Chlor zerstört es, Wasserstoff reducirt es zu Titansäure und metallischem Zink; durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird es langsam angegriffen. *Neutrales Zinktitanat* erhält man beim Erhitzen zur Weissgluth eines Gemenges von 2 Thln. Titansäure, 8 Thln. Zinksulfat nebst 3 Thln. Kaliumsulfat, und Waschen der violetten Masse mit Schwefelsäure und Wasser, als hellviolette Masse von muscheligem Bruch, manchmal Krystallnadeln enthaltend. Spec. Gewicht 3,17 bei 20° . Chlor zerstört es, Wasserstoff wirkt nicht ein, selbst kochende Schwefelsäure und concentrirte Kalilauge greifen es nur schwierig an. *Saures Zinktitanat*, $5\text{TiO}_2, 4\text{ZnO}$, entsteht beim vierstündigen Erhitzen von 3 Thln. Titansäure, 12 Thln. Zinksulfat und 1 Thl. Kaliumsulfat zur Kirschrothgluth, in kleinen, blätterigen Krystallen von hellkaffeebrauner Farbe, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit dem spec. Gewicht 3,68 bei 19° . Der Körper wird durch Chlor zersetzt, aber nicht von Wasserstoff angegriffen; concentrirte Säuren sind darauf in der Kälte ohne Wirkung, in der Hitze lösen sie ihn alle, mit Ausnahme der Salzsäure. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daß die Zusammensetzung dieser Titanate von zwei Factoren abhängig ist, erstens von der Temperatur und zweitens von der Menge des als Schmelzmittel dienenden Kaliumsulfats. Bei Dunkelrothgluth bildet sich immer das anderthalbbasische Zinktitanat, bei lebhafter Rothgluth die drei anderen Titanate, und die Zusammensetzung des Productes hängt dann von dem Verhältnisse des Gewichtes des Schmelzmittels zu dem des Zinksulfats ab. Ist dieses Verhältniß viel weniger als 1 : 2, so entsteht das saure Titanat, ist es nahezu 1 : 2, so bildet sich das neutrale und überschreitet es 1 : 1, so wird das zweibasische Titanat gebildet.

W. Blomstrand¹⁾ erörterte die Gründe, welche ihn lassen, bei *Zirkon*, *Katapleit*, *Eudialyt* und anderen Mineralen die *Zirkonerde* als Basis in der Verbindung enthalten annehmen. Diese Gründe bestehen hauptsächlich in den gesäuereigenschaften der Zirkonerde, sowie in der grösseren Einfachheit und Natürlichkeit der Formeln, welche man dann nannte Mineralien erhält.

E. Hidden und J. B. Mackintosh²⁾ haben unter den Mineralen, welche in der Freeman-Grube am Green River und im Blue Land, beide in Henderson County, Nordcarolina, gefunden sind, in zeretzten granitischen und gneisartigen Gesteinen vornehmlich ein Mineral, *Auerlith*, in geringer Menge aufgefunden,

in der Krystallform mit dem Zirkon nahe übereinstimmt, welches prismatischer entwickelt ist, als der Zirkon des Fundortes, und oft mit diesem in paralleler Stellung vorkommt. Die Farbe des Minerals wechselt von Hellcitronen- durch verschiedene Nüancen von Orange hindurch bis zum Roth. Die Krystallform ist entschieden tetragonal, nur die Verbindung des Prisma's mit der Pyramide bestehend. Die Flächen sind jedoch zu rau und uneben, um genauere Messungen anstellen zu können. Der Körper ist sehr zerbrechlich zerbröckelt leicht, seine Härte ist 2,5 bis 3, das spec. Gewicht ist 4,766. Der grösste der aufgefundenen Krystalle war 1 cm die meisten wenig über 1 mm. Die Analyse ergab:

P ₂ O ₅	ThO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	H ₂ O + CO ₂
7,46	70,13	1,38	0,49	0,29	1,10	11,21
—	69,23	1,42	—	—	—	10,7
7,59	—	—	—	—	—	9,88 1,00

und dieser Analysen stellen Sie für das Mineral die Formel $\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{3} \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf, wobei sich SiO_2 und P_2O_5 in diesen Verhältnissen vertreten können; obgleich besonders Rücksicht auf die beobachteten Verwachsungen mit Xenotim

Zeitschr. Kryst. 15, 83 (Ausz.); Bih. f. Sv. Vet. Akad. Handl. 1886, Nr. 9, S. 1 bis 15. — ²⁾ Sill. Am. J. [3] 36, 461; Zeitschr. Kryst.

und Zirkon der Gedanke nahe liegt, daß in demselben ein Gemenge von *Thoriumsiliat* mit *Thoriumphosphat* vorliegt. Eine ähnliche Vertretung von Kieselsäure durch Phosphorsäure nehmen Sie auch bei Eakin's¹⁾ *Xanthitanit* an. Während *Thoriumphosphat* als ein schwer löslicher Körper gilt, zersetzt sich das Mineral leicht durch Salzsäure unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure. Es ist unschmelzbar und wird beim starken Erhitzen dunkelbraun, sowie nach der Abkühlung wieder orangefarben. Den Namen Auerlith oder Auerit wählten Sie zu Ehren Auer v. Welsbach's, dem Erfinder des Zirkonbrenners, dem die große Steigerung der Zirkonproduction zu danken ist.

Nach P. Hautefeuille und A. Perrey²⁾ kann der von St. Claire Deville und Caron³⁾ bei hoher Temperatur durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Zirkonerde oder durch Einwirkung von Zirkonfluorid auf Kieselsäure erhaltene *Zirkon*, schon bei einer Temperatur, welche 700° nicht überschreitet, durch die mineralsirende Wirkung des Lithiumdimolybdat's auf ein Gemenge von Zirkonerde und Kieselsäure dargestellt werden. Enthält die Mischung einen Ueberschuss an Zirkonerde, so ist der Zirkon das einzige Product der Reaction; ist überschüssige Kieselsäure vorhanden, so bildet sich gleichzeitig *Tridymit*, der durch Behandeln mit schwacher Flusssäure entfernt werden kann. Die so erhaltenen *Zirkonkrystalle* sind durchscheinende Prismen von sehr lebhaftem Glanz und der Dichte 4,6, wie der natürlich vorkommende; sie gehören dem quadratischen System an.

L. F. Nilson und O. Pettersson⁴⁾ haben drei bestimmte und im Gaszustand beständige Verbindungen des Indiums mit Chlor dargestellt. *Indiumtrichlorid*. Metallisches Indium bleibt unangegriffen in einem trockenen Salzsäurestrom bei gewöhnlicher Temperatur. In der Wärme bildet sich Indiumdichlorid, welches, mit Chlor gelinde erwärmt, in das schon von Winkler⁵⁾ beschriebene Indiumtrichlorid übergeht. Die *Dampfdichte* desselben haben Sie zu 8,15 bei 606°, 7,39 bei 850°, 6,71 bei 1048°, 6,23

¹⁾ Sill. Am. J. [3] 35, 418. — ²⁾ Compt. rend. 107, 1000. — ³⁾ JB f. 1865, 2. — ⁴⁾ Compt. rend. 107, 500. — ⁵⁾ JB. f. 1868, 266.

zwischen 1100 und 1200° bestimmt. Der für InCl_3 berechnete Werth ist 7,548, der zwischen 606 und 850° erreicht wird. Oberhalb 850° beginnt die Dissociation. *Indiumdichlorid*, InCl_2 , erhält man beim Erhitzen des Metalls in einem trockenen Chlorwasserstoffstrom; es ist eine Flüssigkeit von bernsteingelber Farbe, welche zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Mit Wasser zersetzt es sich in Trichlorid, welches sich löst und in Indium, welches sich in grauen, schwammigen Massen abscheidet. Die Dampfdichte wurde gefunden: 7,67 bei 958°, 6,54 bei 1167°; 6,43 zwischen 1300 und 1400°. Die für InCl_2 berechnete Dichte ist 6,362. Das Indiumdichlorid, das nicht in wässriger Lösung existiren kann, ist im Dampfzustande sehr beständig. Unter 1000° ist die Dichte erheblich höher als die berechnete. *Indiummonochlorid*, InCl , bildet sich beim gelinden Erhitzen von überschüssigem Indium in einem schwachen Salzsäurestrom; es bildet ein dunkelrothes Liquidum. Zur Bereitung dieser Verbindung erhitzt man eine gewogene Menge von Indiumdichlorid mit etwas überschüssigem Indium im zugeschmolzenen Schenkelnrohr. Die Reaction tritt sofort ein, die blutrothe Flüssigkeit erstarrt in rothen hämatitähnlichen Massen. Der Ueberschuss des Indiums findet sich als kleines Kügelchen in der Röhre, nachdem das Chlorid im Kohlensäurestrom verjagt worden war. Es versetzt sich mit Wasser nach der Gleichung: $3\text{InCl} = \text{InCl}_3 + 2\text{In}$. Die Dampfdichte fanden Sie 5,53 zwischen 1300 und 1400°; 5,29 bei 1100 bis 1150°; 5,37 bei 1200 bis 1300°. Für InCl berechnet sich die Dichte gleich 5,140.

R. Engel¹⁾ hat in Vervollständigung Seiner²⁾ Untersuchungen über die Einwirkung der Salzsäure auf Chloride, auch die bis jetzt nur unvollständig bekannte Verbindung der Chlorwasserstoffsäure mit den Chloriden des Antimons und Wismuth näher untersucht. *Chlorwasserstoff-Antimontrichlorid*, $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhält man, indem man einen Strom von trockener Salzsäure in eine bei 0° gesättigte Antimontrichloridlösung bis zur Sättigung

¹⁾ Compt. rend. 106, 1797; Bull. soc. chim. [2] 50, 146. — ²⁾ JB. f. 55. 152, 439, 446; f. 1887, 477, 533; dieser JB., S. 589, 618, 629.

bei gewöhnlicher Temperatur einleitet und dann die Flüssigkeit auf 0° abkühlt. Die entstehenden schönen Krystalle werden rasch abgesaugt, um sie von der Mutterlauge zu befreien. Sie schmelzen bei 16° , und die erhaltene Flüssigkeit entwickelt schon durch die Wärme der Hand Salzsäuregas. *Chlorwasserstoff-Antimonpentachlorid*, $\text{SbCl}_5 \cdot 5\text{HCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Man setzt zu Antimonpentachlorid tropfenweise die zur Bildung des Hydrats $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nöthige Menge Wasser hinzu, läßt, sobald die Krystalle des Hydrats sich zu bilden anfangen, einen Strom von Salzsäuregas hindurchtreten, und fährt dann mit dem Wasserzusatz fort, bis die Krystalle sich wieder gelöst haben. Die so mit Salzsäuregas gesättigte Lösung giebt beim Abkühlen auf 0° eine Masse schöner, leicht von der Mutterlauge zu befreiender Krystalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. *Chlorwasserstoff-Wismuthchlorid*, $2\text{BiCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Eine bei 20° mit Wismuthchlorid und Salzsäure gesättigte und auf 0° abgekühlte Lösung setzt schöne Krystalle ab, welche an der Luft beständig sind. Alle diese Chlorwasserstoffverbindungen enthalten somit, wie die übrigen, eine gewisse Menge Krystallwasser, die im Minimum für jedes Mol. HCl 2 Mol. H_2O beträgt.

B. S. Gott und M. Pattison Muir¹⁾ haben *Wismuthjodid*, BiJ_3 , auf nassem Wege in folgender Weise erhalten. Eine concentrirte Lösung von Kaliumjodid wird zu Wismuthnitrat, das in der kleinst möglichen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst ist, hinzugesetzt, und derart Wismuthjodid und freies Jod ausgefällt. Der Niederschlag wird hierauf in einer möglichst kleinen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure gelöst und mit Wasser versetzt, bis der größere Theil, aber nicht alles Wismuth, als braunes Wismuthjodid gefällt ist. Der Niederschlag wird dann gesammelt, bei 100° getrocknet und hierauf noch ein- oder zweimal mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Eigenschaften dieses Präparates stimmen mit dem auf trockenem Wege bereiteten vollständig überein. 200 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° circa 7 Thle. des Salzes. Das spec. Gewicht ist 5,64 bei 20° . Wis-

¹⁾ Chem. Soc. J. 53, 137.

Wismuthfluorid, BiF_3 , wird erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem Wismuthhydroxyd in heisser, wässriger Flußsäure, sowie Verdampfen der Lösung in einer Platinschale bis zur Trockene bei 100° und Glühen des Rückstandes. Setzt man so viel Wismuthhydroxyd hinzu, bis nichts mehr sich löst, so wird eine Verbindung, $\text{BiOF} \cdot 2\text{HF}$, erhalten. Man erhält das Wismuthfluorid auch durch Fällen einer Lösung von Wismuthnitrat mit concentrirtem Kaliumfluorid, bis alles Wismuth ausgefällt ist. Der Rückstand wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Wismuthfluorid ist ein schwerer, krystallinischer Körper vom spec. Gewicht 5,32 bei 20° , unlöslich in Wasser und Alkohol. Es ist das beständigste von allen Haloidsalzen des Wismuths. Wismuthoxyfluorid, BiOF , erhält man durch Auflösen von frisch gefälltem Wismuthhydroxyd in heisser Fluorwasserstoffsäure, bis die saure Reaction völlig verschwunden ist; man wäscht das Product mit heissem Wasser, trocknet bei 100° und glüht schliesslich schwach. Es ist ein weisses, schweres, krystallinisches Pulver vom spec. Gewicht 7,5 bei 20° .

A. Ditté¹⁾ hat in Fortsetzung Seiner²⁾ Studien über Vanadinsäure auch das Verhalten derselben gegen alkalische Fluoride näher untersucht. Wird Fluornatrium mit überschüssiger Vanadinsäure im geschlossenen Tiegel erhitzt, so hinterbleibt nach dem Erkalten eine rothe Krystallmasse, welche langsam angegriffen wird, wenn man sie mit warmem Wasser behandelt. Die Erhaltene orangerothe Lösung setzt beim Verdampfen orangerothe Krystalle, $3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{NaF} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, ab, die Mutterlauge giebt nach weiterer Concentration citrongelbe Krystalle, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{NaF}$. Ist das Natriumfluorid im Ueberschuss, so ist die erkaltete Masse hellgelb und wegen der geringen Löslichkeit des Natriumfluorids greift kaltes Wasser dieselbe nur langsam an; in der Wärme geht die Lösung leichter von statten: man erhält eine fast farblose Lösung, welche beim Erkalten orangegelb wird. Beim Verdampfen der letzteren im Vacuum erhält man zuerst die schon

¹⁾ Compt. rend. 106, 270. — ²⁾ JB. f. 1883, 417; f. 1885, 557; f. 1886, 457; f. 1887, 559.

erwähnten orangerothern Krystalle, hierauf kleine, weisse, schwach gelbliche Krystalle der *Verbindung* $V_2O_5 \cdot 8 NaF \cdot 3 H_2O$. Eine kochende, mit Fluornatrium gesättigte und mit einem Ueberschuss von löslicher Vanadinsäure behandelte Lösung giebt beim Eindampfen schöne, rothe, durchsichtige, mit zahlreichen glänzenden Flächen versehene Krystalle, $2 V_2O_5 \cdot 2 NaF \cdot 10 H_2O$. Die Mutterlauge ist gelb, sie liefert beim Concentriren zunächst noch von diesen Krystallen, hierauf eine Mischung derselben mit anderen durchsichtigen und ebenso glänzenden, aber citrongelb gefärbten Krystallen, $V_2O_5 \cdot 6 NaF \cdot 5 H_2O$. Die *Verbindungen der Vanadinsäure mit Fluornatrium* sind somit ganz analog mit denen des Fluorkaliums. Das *Fluorammonium* zersetzt sich beim Erhitzen, man kann daher die *Vanadinsäure* nur auf eine wässrige Lösung desselben einwirken lassen. Eine concentrirte und heisse Lösung des Fluorammoniums löst augenblicklich grosse Mengen löslicher Vanadinsäure. Hört man mit dem Zusatz dieser Säure auf, so lange das Fluorid noch im Ueberschuss ist, so erhält man beim Erkalten einen reichlichen Niederschlag von kleinen, hellgelben Krystallen, $V_2O_5 \cdot 4 NH_4F \cdot 4 H_2O$. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, das sie grünlichgelb färben; beim gelinden Erwärmen verlieren sie Wasser neben Fluorwasserstoff und hinterlassen eine dunkelgrüne Masse von der Zusammensetzung $V_2O_5 \cdot 2 NH_4F$. Wird die Mutterlauge von diesen Krystallen mit überschüssiger, löslicher Vanadinsäure behandelt, so erhält man nach dem Filtriren eine hellgelbe Lösung, die schöne, feine, gelblichweisse, perlmutterglänzende Nadeln absetzt. Dieselben sind häufig zu Büscheln gruppirt und lösen sich leicht in kaltem Wasser, demselben eine hellgelbe Farbe verleihend. Behandelt man eine concentrirte und kalte Lösung von Fluorammonium mit überschüssiger Vanadinsäure, so erhält man eine rothe Lösung, die sich jedoch beim Kochen unter Abscheidung von Vanadinsäure zersetzt. Die wieder erkaltete Lösung giebt zuerst weniger ausgebildete gelbe Krystalle der Formel $V_2O_5 \cdot 8 NH_4F \cdot 4 H_2O$, hernach schöne, glänzende und durchsichtige Krystalle der *Verbindung* $V_2O_5 \cdot 4 NH_4F \cdot 4 H_2O$. Die Vanadinsäure greift daher die Metallfluoride in gleicher Weise an. Dadurch erklärt sich auch, warum die vanadinhaltigen

Fluorapatite nach der gewöhnlichen Methode, Erhitzen geeigneter Mengen Vanadinsäure mit Chlorkalium und einem Metallfluorid dargestellt, immer in geringer Ausbeute erhalten werden. Die Vanadinsäure setzt sich eben mit den Fluoriden um unter Bildung von löslichen Verbindungen, deren Untersuchung oben mitgetheilt ist. Es stellt sich daher, je nach den Mengenverhältnissen und der Temperatur, ein besonderer Gleichgewichtszustand zwischen den zwei Wirkungen her, von denen die eine Apatit, die andere die oben beschriebenen Fluorverbindungen giebt. Diese letztere ist niemals Null; sie läßt eine gewisse Menge von Vanadinsäure verschwinden, und so erklärt es sich, warum die Ausbeute an Apatit erheblich vermindert wird.

Derselbe¹⁾ hat Seine²⁾ Untersuchungen über *Vanadium und seine Verbindungen* an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt.

Auch E. Peterson³⁾ hat eine Reihe von *Fluorverbindungen des Vanadiums* und verwandter Elemente dargestellt und darüber vorläufig die folgende Zusammenstellung veröffentlicht.

I. Von dem Sesquioxid abgeleitet.

1. $V_2F_6 \cdot 6H_2O$; große, leicht lösliche, dunkelgrüne Rhomboeder.
2. $V_2F_6 \cdot 4KF \cdot 2H_2O$; hellgrünes, schwer lösliches Krystallpulver.
3. $V_2F_6 \cdot 6NH_4F$; kleine, grasgrüne, reguläre Octaeder.
4. $Cr_2F_6 \cdot 6NH_4F$ ⁴⁾; etwas dunklere, grüne, reguläre Octaeder.
5. $Ti_2F_6 \cdot 6NH_4F$ ⁵⁾; kleine, rothviolette, reguläre Octaeder.
6. $Al_2F_6 \cdot 6NH_4F$; schwer lösliches, blendendweißes Krystallpulver.
7. $V_2F_6 \cdot 4NH_4F \cdot 2H_2O$; smaragdgrüne, ziemlich große Krystalle von octaëdrischem Habitus, aber polarisirend.
8. $V_2F_6 \cdot 2NH_4F \cdot 4H_2O$; dunklere, grüne, aus Lamellen gebildete Aggregate.
9. $V_2F_6 \cdot 5NaF \cdot H_2O$; hellgrünes, schwer lösliches Krystallpulver.
10. $V_2F_6 \cdot 2CoF_2 \cdot 14H_2O$; kleine, dunkelgrüne, monokline Prismen.
11. $Cr_2F_6 \cdot 2CoF_2 \cdot 14H_2O$; rein dunkelgrüne, monokline Prismen.
12. $V_2F_6 \cdot 2NiF_2 \cdot 14H_2O$; grasgrüne, monokline Prismen.
13. $Cr_2F_6 \cdot 2NiF_2 \cdot 14H_2O$; smaragdgrüne, monokline Prismen.

8. bis 13. sind isomorph. Außerdem wurde von Ihm das *Hydrat* und das in Essigsäure unlösliche *Phosphat* des *Vanadiumsesquioxids* dargestellt.

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 13, 190 bis 271. — ²⁾ Siehe oben. — ³⁾ Ber. 38, 3257. — ⁴⁾ Wagner, JB. f. 1886, 330. — ⁵⁾ Piccini, JB. f. 1883, 407.

II. Dem Vanandindioxyd entsprechend:

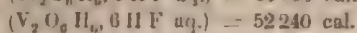
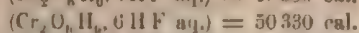
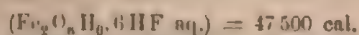
14. $\text{VOF}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$; kleine, blaue, fast reguläre Octaeder, aber polarisirend.
15. $\text{VOF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}^{1)}$; grössere, dunkelblaue Prismen.
16. $4\text{VOF}_2 \cdot 7\text{NH}_4\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; noch dunklere, lamellenartige Aggregate.
17. $4\text{VF}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; kleine, blaugrüne Prismen, nur in starker Fluorwasserstoffsäure beständig.
18. $3\text{VOF}_2 \cdot 7\text{KF}$; heilblaues, schwer lösliches Krystallpulver.
19. $\text{VOF}_2 \cdot 2\text{KF}$; ebenso.
20. $3\text{VOF}_2 \cdot 8\text{NaF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ebenso.

III. Von dem Pentoxyd abgeleitet:

21. $\text{VOF}_3 \cdot 2\text{KF}$; farbloses Krystallpulver.
22. $2\text{VOF}_3 \cdot 3\text{KF} \cdot \text{HF}$; weisse, glänzende Prismen.
23. $\text{VF}_5 \cdot \text{VOF}_3 \cdot 4\text{KF}$; farblose Aggregate von sehr feinen Nadeln.
24. $\text{VO}_2\text{F} \cdot 2\text{KF}$; goldgelbe, glänzende, sechsseitige Prismen.
25. $2\text{VO}_2\text{F} \cdot 3\text{KF}$; hellgelbe Prismen.
26. $5\text{VOF}_3 \cdot 9\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$; farblose, mattglänzende Prismen.
27. $\text{VO}_2\text{F} \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$; grössere, strohgelbe Krystalle, wahrscheinlich eine rhombische Combination von ungefähr regular octaedrischem Habitus.
28. $4\text{VO}_2\text{F} \cdot 7\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$; weisse, perlmutterglänzende Aggregate.
29. $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{KF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; glänzend weisses, schwer lösliches Krystallpulver.
30. $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{KF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; farblose Prismen.

Die beiden letzten Verbindungen bilden nach ihrer Art ein Analogon zu den von Ditté²⁾ beschriebenen Verbindungen des Vanadinpentoxyds mit Fluorkalium, wie die Verbindungen von VO_2F zu dem von Krüss und Nilson³⁾ beschriebenen $3\text{NbO}_2\text{F}$. Die Verbindungen 3., 14. und 27., welche für ein oder zwei Fluoratome ein oder zwei Sauerstoffatome enthalten, sind nahezu isomorph. Die Verbindungen 14., 19. und 27. sind wahrscheinlich mit den von Piccini und Giorgis⁴⁾ dargestellten identisch. Er hat auch noch die thermochemische Beziehung der Fluorwasserstoffsäure zu den Sesquioxyden des Eisens, Chroms und Vanadins untersucht und für die Neutralisationwärme in verdünnter wässriger Lösung gefunden:

¹⁾ Baker, JB. f. 1878, 299. — ²⁾ JB. f. 1887, 569. — ³⁾ JB. f. 1887, 571.
— ⁴⁾ Dieser Bericht, S. 645.



Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Eisenoxydhydrat gegenüber, ist dreimal grösser als die der Chlorwasserstoffsäure.

A. Piccini und G. Giorgis¹⁾ haben neue *Fluorsalze des Vanadins* dargestellt, welche dem Vanadinoxyd, VO_2 , entsprechen. Das einzige, genauer bekannte Vanadinsalz dieser Art war das von Baker²⁾ beschriebene *Ammoniumhypofluoroxovanadat*, $2\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{VOF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches man durch Auflösen von Vanadinsäureanhydrid in Flußsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Versetzen des blauen Filtrats mit Fluorammonium in blauen, monoklinen Krystallen erhält. Löst man metavanadinsaures Ammon in wässriger Flußsäure, behandelt in der Wärme mit schwefliger Säure, neutralisirt mit Ammoniak und setzt noch Fluorammonium hinzu, so erhält man einen pulverig krystallinischen, bläulichen Niederschlag, der mit sehr wenig Wasser gewaschen, stark zwischen Papier gepreßt und wieder gelöst wird. Aus dieser Lösung krystallisirt zuerst das Salz von Baker in monoklinen Prismen heraus, hierauf scheiden sich kleine, glänzende, blaue, monometrische Octaëder ab, die bisweilen durch Würfelflächen abgestumpft sind. Dieselben sind in Wasser leicht löslich und geben damit eine blaue Lösung, aus welcher Fluorammonium das ursprüngliche Salz wieder abscheidet. Die Zusammensetzung der Krystalle war $\text{VOF}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$; Sie nennen es *octaëdrisches Ammoniumhypofluoroxovanadat*. Im Allgemeinen zeigt es das Verhalten der Verbindungen von der Formel VX_4 ; bei einem Versuch, durch Behandeln mit concentrirter Flußsäure den Sauerstoff desselben durch Fluor zu ersetzen, resultirte eine blaue Lösung, aus welcher das Baker'sche Salz herauskrystallisirte. Das octaëdrische Salz läßt sich auch erhalten, wenn man die mit Flußsäure angesäuerte und mit Fluorammonium versetzte Lösung des Ammoniumvanadats durch den negativen Pol einer Batterie reducirt; oder man kann auch nach der Methode von

¹⁾ Accad. dei Lincei Rend. [4] 4, 590; Gazz. chim. ital. 18, 186; Chem. centr. 1888, 1058 (Ausz.). — ²⁾ JB. f. 1878, 298.

Guyard ¹⁾ die fluorwasserstoffsäure Lösung mittelst Alkohol reduciren und dann Fluorammonium hinzufügen. Ist das Fluorammonium nicht in zu großem Ueberschuss vorhanden, so erhält man aus der Lösung beim freiwilligen Verdunsten die blauen, gut ausgebildeten, octaëdrischen Krystalle des Ammoniumhypofluoroxivanadats, dann folgen blau bis grün gefärbte Krystalle und schließlicb erhält man octaëdrische Krystalle von schöner chromgelber Farbe. Letztere haben die Zusammensetzung $\text{VO}, \text{F} \cdot 3 \text{NH}_4\text{F}$ und gehören der normalen Vanadinsäure an; sie sind durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die wässerige Lösung des blauen Salzes entstanden. Direct kann man dieses letztere erhalten, wenn man Vanadinsäure in überschüssiger Flusssäure löst, sodann die noch heisse Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und erkalten läßt, wobei sich eine reichliche Menge des gelben Salzes ausscheidet. Bei überschüssigem Ammoniak erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag von metavanadinsäurem Ammon. Das gelbe Salz verliert bei 100° nichts an Gewicht, bei höherer Temperatur färbt es sich braun und stößt weisse Dämpfe aus. Wird der braunrothe Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und gelinde erhitzt, so hinterbleibt Vanadinpentoxyd. Das Salz krystallisirt in anscheinend regulären Octaëdern mit Würfelflächen, wirkt jedoch auf das polarisirte Licht ein. In wässriger Flusssäure löst es sich auf unter Bildung nadelförmiger Krystalle, deren Analysen jedoch zu keiner befriedigenden Formel führten. Das gelbe, octaëdrische, normale *Ammoniumfluoroxivanadat* besitzt in seiner Krystallform große Aehnlichkeit mit dem blauen octaëdrischen Ammoniumhypofluoroxivanadat. Nach Bucca krystallisiren beide Salze monometrisch, das letztere zeigt fast nur das Octaëder, letzteres auch Würfelflächen; beide bieten optische Anomalie wie der Alaun, indem sie zwischen den gekreuzten Nicols hell bleiben. Beide Salze können auch zusammen krystallisiren; in beiden Salzen findet sich ferner dieselbe Anzahl von Atomen und sie bieten den zweiten Fall von *Isomorphismus* zwischen Verbindungen verschiedener Reihen desselben Elementes. Der erste derartige Fall zwischen

¹⁾ JB. f. 1876, 273.

Hypofluoroxymolybdat und Fluoroxymolybdat wurde von Mauro¹⁾ beobachtet. Vergleicht man das octaëdrische *Ammoniumfluoroxycanadat* mit dem *Fluoroxyniobat* ($\text{NbOF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$) und *Fluoroxytantalat* ($\text{TaOF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$), so findet man zwar eine Analogie in der Zahl der Fluorammonium-Moleküle, aber einen Unterschied in der Zusammensetzung der Fluorsäuren selbst, welche zwar der Grenzform RX_5 entsprechen, aber eine verschiedene Anzahl von Atomen enthalten. Diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung kann auf die zunehmende Leichtigkeit, mit welcher das Fluor mit den höheren Homologen des Vanadins in Verbindung zu treten vermag, zurückgeführt werden. Das octaëdrische Ammoniumfluoroxycanadat und -hypofluoroxycanadat können, da sie eine andere Anzahl von Atomen enthalten, weniger mit der isomorphen Gruppe $\text{NbOF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$; $\text{TaOF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$; $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$; $\text{TiO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$, als vielmehr mit einigen Doppelfluoriden der Form $\text{RF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$, z. B. $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$ und $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$ in Zusammenhang gebracht werden, die ebenfalls regulär krystallisiren und eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, und deren Identität in der Krystallform jedenfalls keine zufällige ist. Bei einem Versuch, ein Ammoniumhypofluoroxycanadat, das nur 1 Mol. Fluorammonium enthält, durch Reduction einer flusssäuren Lösung des Ammoniummetavanadats mittelst des galvanischen Stromes darzustellen, erhielten Sie krystallinische Krusten, deren Analyse noch nicht befriedigte. Wird die mit schwefliger Säure reducirte Lösung des *Ammoniummetavanadats* mit *Fluorkalium* behandelt, so erhält man beim Eindampfen himmelblaue Krystallkrusten von der Zusammensetzung $\text{VOF}_2 \cdot 2\text{KF}$. Löst man Vanadinsäureanhydrid in Flusssäure, setzt die der obigen Formel entsprechende Menge von Fluorkalium hinzu und reducirt durch den Strom, so erhält man eine grünlichblaue Flüssigkeit, die beim Eindampfen Krystalle giebt, deren Analyse noch aussteht.

J. M. Crafts²⁾ empfahl zur *Reinigung des Quecksilbers*, dasselbe in eine 5 cm weite, 1,5 m lange Glasröhre, welche in eine schwach geneigte hölzerne Rinne gelegt ist, zu bringen und nun längere Zeit Luft hindurchzusaugen. Wenn das Quecksilber nicht

¹⁾ Jb. f. 1882, 323. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 866.

mit Silber verunreinigt ist, so wird es auf diese Weise vollständig von allen fremden Metallen befreit und es ist nicht nöthig, dasselbe durch Destillation zu reinigen. — Er besprach ferner noch die Möglichkeit der directen Oxydirbarkeit des Quecksilbers durch die Luft¹⁾; Er glaubt, dass dieselbe bei gut gereinigtem Quecksilber kaum merkbar sein werde. — Schließlich machte Er noch darauf aufmerksam, dass Platin bei längerer Berührung mit Quecksilber, besonders beim Kochen, angegriffen und in ein schwarzes Pulver verwandelt, während nur eine ganz geringe Quantität von dem Quecksilber aufgenommen wird. — Auf eine Bemerkung von Maumené²⁾, dass dieses Verfahren der Quecksilberreinigung schon von Berzelius erwähnt, und von Ihm sehr häufig angewandt worden sei, erwidert Crafts³⁾.

W. Bruns und O. von der Pfordten⁴⁾ machten einige Angaben über Quecksilberoxydul. Dasselbe wurde ohne Gegenwart von Wasser durch Zersetzung von essigsauerm Quecksilberoxydul mit alkoholischem Kali bei Lichtabschluss dargestellt. Im feuchten, frisch gefällten Zustande konnte durch Amalgamirung eines Goldplättchens etwas metallisches Quecksilber nachgewiesen werden. Die mit Salzsäure erzeugte Menge von Chlorid war jedoch minimal, auch in Essigsäure war das Product scheinbar vollkommen löslich. Aber beim Trocknen und Aufbewahren nahm der Oxydgehalt beträchtlich zu; diese Zunahme an Oxyd beruht jedoch nicht nur in einer Zersetzung des Oxyduls, entsprechend der Gleichung $\text{Hg}_2\text{O} = \text{Hg}() + \text{Hg}$, sondern auch zum Theil in einer directen Oxydation unter Sauerstoffaufnahme. Bei tagelangem Erhitzen auf 100° zerfällt das trockene Präparat völlig in Oxyd und Metall, jedoch entsteht durch Oxydation relativ viel mehr von ersterem.

C. Barfoed⁵⁾ hat über das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natron und Ammoniak ausführliche Untersuchungen angestellt. Von Guibourt (1816) wurde der durch Kalı in

¹⁾ Vgl. Berthelot, JB. f. 1880, 356; dagegen Macaluso, JB. f. 1885, 419. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 898. — ³⁾ Dasselbst 50, 43. — ⁴⁾ Ber. 1885, 2010. — ⁵⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 441 bis 472.

Quecksilberoxydulsalzen entstehende Niederschlag als ein Gemisch von Quecksilberoxyd mit Quecksilber angesehen; Gay-Lussac¹⁾ kam zu demselben Resultat, auch Thénard pflichtete seinem *Traité de chimie* dieser Anschauungsweise bei, während Berzelius sie in seinem Lehrbuch gar nicht erwähnte. Als Resultat der eingehenden Untersuchungen von Barfoed ergibt sich nun Folgendes: 1. Der Natronniederschlag aus Quecksilberoxydulsalzen ist nicht ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd allein, sondern er besteht ursprünglich aus Quecksilberoxydul, Quecksilber und Quecksilberoxyd. Das Mischungsverhältniß ist ein sehr verschiedenes, bis gegen 81 Proc. Quecksilberoxydul aufweisendes. 2. Wird der Niederschlag der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so wird er sowohl im Licht als im Dunkeln oxydirt, indem das Quecksilberoxydul in Quecksilberoxyd übergeht. Bei abgesperrter Luft behält er seine dunkle Farbe, indem das nicht zur Verdunstung gelangende Quecksilber die gleiche Farbe des Oxyds deckt; bei ungehindertem Luftzutritt wird er dagegen gelb, indem das freie Quecksilber verdunstet. Sowohl die Oxydation als die Verdunstung schreitet bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vorwärts. In einer abgesperrten Luftmenge vermag der feuchte Niederschlag beinahe allen Sauerstoff zu absorbiren. 3. Bei 100° gehen die erwähnten Aenderungen rascher vorwärts und deshalb wird an freier Luft der Niederschlag bald gelb. Die Menge des entstandenen Oxyds ist jedoch geringer, da ein Theil des Quecksilberoxyduls zerlegt, ein anderer Theil oxydirt wird. 4. Das im Niederschlag vorhandene freie Quecksilber kann quantitativ mittelst Goldchlorid bestimmt werden. 5. Flüssiges Quecksilber kann eine so bedeutende Menge Quecksilberoxyd aufnehmen, daß eine salbenähnliche Mischung entsteht; es vermag gleichfalls andere specifisch schwere Metalloxyde aufzunehmen. Daß gewöhnliches Quecksilber an der Luft matt wird, braucht nicht der Einwirkung des Sauerstoffs auf gelöste fremde Metalle zugeschrieben zu werden. 6. In fein vertheilten Zustände, worin das Quecksilber in diesen

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] 1, 422.

Niederschlägen enthalten ist, erleidet es keine Oxydation an der Luft. 7. Bei gewöhnlicher Temperatur vermag eine abgesperrte Luftmenge nur einen sehr geringen Theil derjenigen Menge von Quecksilberdämpfen aufzunehmen, welche nach anderen Bestimmungen der Sättigungscapacität derselben entsprechen sollte. 8. *Quecksilberdämpfe* werden leicht von *Goldchlorid* absorbiert und reduciren *Gold* aus demselben. Die Reaction ist so scharf, daß die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur dadurch innerhalb weniger Minuten nachgewiesen werden kann. Auch *Silbernitrat* und *Platinchlorid* werden durch *Quecksilberdämpfe* reducirt.

C. Rammelsberg¹⁾ hat die aus *Quecksilberoxyd* und *Ammoniak* entstehende Verbindung und deren Salze, die *Mercuriammoniumsalze*, näher untersucht. Das aus gelbem, amorphem Quecksilberoxyd und Ammoniak resultirende blafsgelbe Product erwies sich, gemäß den Angaben von Weyl²⁾, nach $2\text{HgO} \cdot \text{NH}_3$ zusammengesetzt. Es verliert aber im Gegensatz zu diesen Angaben weder an der Luft, noch beim Kochen mit Wasser Ammoniak, selbst durch starke Basen wird es kaum angegriffen; auch die Behauptung von Weyl, daß beim Trocknen über Schwefelsäure Ammoniak entweiche, konnte Er nicht bestätigen. Beim Trocknen über dieser Säure, oder über Phosphorpentoxyd, Aetzkalk etc., fand allerdings ein Gewichtsverlust von 4,1 Proc. statt; derselbe wird aber nicht durch Austreten von Ammoniak, sondern von Wasser veranlaßt, indem die Verbindung $\text{Hg}_2\text{O}_2\text{NH}_3$ in Hg_2ONH übergeht. Wird die Substanz erwärmt, so entweicht Ammoniak; man bemerkt dies schon bei 100° ; bei 120° war ¹⁾ des Ammoniaks fortgegangen. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die Verbindung des Quecksilberoxyds mit Ammoniak das *Hydrat eines Mercuriammoniumhydroxyds*, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist. Der blafsgelbe Körper, in welchen sich das Quecksilberoxyd umwandelt, wenn es kalt oder heiß mit wässerigem Ammoniak behandelt wird³⁾, ist nach Millon⁴⁾ die Verbindung $2\text{HgO} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; nach

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 558 bis 569; Berl. Akad. Ber. 1888, 331. —

²⁾ JB. f. 1864, 283; f. 1867, 306. — ³⁾ Vgl. Kane, Ann. Chem. 18, 135, 288.

— ⁴⁾ Ann. chim. phys. [3] 18, 397.

(sheim¹⁾) enthält er nur halb so viel Wasser. Nach Seinen Versuchen mit einem zwischen Papier trocken gepressten Präcipitat ergab sich ein Wassergehalt, der zwischen den beiden angegebenen liegt. Nach dem Trocknen hat die Millon'sche Basis dieselbe Zusammensetzung wie die auf trockenem Wege entworfene Verbindung. Aber während diese beim Trocknen Wasser verliert, bleibt jene bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, so das Wasser in jener fester gebunden erscheint. Beide Präcipitate liefern jedoch mit Säuren dieselben Salze. Verdünnte Salpetersäure verwandelt die beiden Hydroxyde in ein weißes, bläsiggelbes Chlorid, *Mercuriammoniumchlorid*, NHg_2Cl , aus welchem bei 200° das Wasser vollständig entweicht. Mercurioammoniumchlorid vereinigt sich mit Chlorammonium in bestimmten Verhältnissen zu dem *weißen Präcipitat*; durch Wasser werden diese Verbindungen leicht zersetzt, indem Salmiak sich löst und Mercurioammoniumchlorid zurückbleibt. Schon im Jahre 1836 zeigte Berzelius²⁾ und bestätigte Ullgren³⁾, daß der Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid in überschüssigem Ammoniak bildet, keinen Wasserstoff enthält. Die Substanz schmilzt beim Erhitzen nicht, erhielt daher den Namen unschmelzbarer weißer Präcipitat, (Föhler⁴⁾) einen schmelzbaren Präcipitat als officinelles Präcipitat vorgeschlagen hatte. Dieses letztere, oder vielmehr ein Gemisch beider, ist das ursprüngliche Präparat der Pharmazie, gewöhnlich durch Fällung einer Lösung von Quecksilberchlorid-Chlorammonium mit kohlensauren Alkalien dargestellt. (Krug⁵⁾) werden auf diesem Wege stets Gemenge beider Präcipitate erhalten, die im Gehalt an Quecksilber von 67 Proc. bis 68 Proc. variiren⁶⁾. Bezüglich der Bildungsweise des schmelzbaren Präcipitats macht Er noch folgende Angaben. Unschmelzbares Präcipitat verwandelt sich durch Kochen mit Salmiaklösung in schmelzbaren; Ammoniak scheidet aus dem Filtrat noch eine kleine Menge ab. Amorphes Quecksilberoxyd verwandelt sich

JB. f. 1879, 301. — ²⁾ Vgl. Kane, Ann. Chem. 18, 195. — ³⁾ Ann. Chem. 26, 203. — ⁴⁾ Ann. Chem. 26, 203, Ann. — ⁵⁾ Arch. Pharm. [2] — ⁶⁾ Vgl. Thümmel, JB. f. 1887, 579.

beim Kochen mit Salmiaklösung in schmelzbaren Präcipitat. In einer größeren Menge Salmiak löst es sich schliesslich vollständig auf, Ammoniak füllt die Lösung. Millon's Basis verhält sich wie Quecksilberoxyd. Die *Constitution* des unschmelzbaren Präcipitats ist nach Ihm $\text{NHg}_2\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, des schmelzbaren Präcipitats $\text{NHg}_2\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$. *Mercuriammoniumsulfat*, $(\text{NHg}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Millon's Basis verwandelt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in ein unlösliches, schwach gelbes Sulfat, das am Licht grau wird. Es ist wahrscheinlich identisch mit einem der von Millon durch Einwirkung von Ammoniak auf Mercurisulfat erhaltenen Verbindungen. *Mercuriammoniumnitrat*, NHg_2NO_3 , bildet sich beim Erhitzen der Basis mit verdünnter Salpetersäure als gelbes, unlösliches Salz, identisch mit einem durch Behandeln von Quecksilberoxyd mit Ammoniumnitrat entstehenden Körper. *Mercuriammoniumcarbonat*, $(\text{NHg}_2)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Kochen der Basis mit einer Lösung von kohlensaurem Natron als weisse, schwach gelbliche Verbindung, welche schon früher von Hirzel¹⁾ aus Quecksilberoxyd und kohlensaurem Ammoniak erhalten wurde. *Mercuriammoniumphosphat*. Beim Kochen der Basis mit überschüssiger Phosphorsäure entsteht ein gelbliches, am Licht grau werdendes, basisches Phosphat, $(\text{NHg}_2)_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{NHg}_2\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Mercuriammoniumbromid*, $2(\text{NHg}_2\text{BrO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ist das schon früher von Ihm²⁾ beschriebene, durch Behandeln von bromsaurem Quecksilber mit Ammoniak entstandene Salz. *Mercuriammoniumjodat*, $\text{NHg}_2\text{JO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{JO}_3$, bildet sich analog durch Behandeln von Quecksilberjodat mit Ammoniakflüssigkeit. *Mercuriammoniumperjodat*, $2\text{NHg}_2\text{JO}_4 \cdot \text{NHg}_2\text{OH} \cdot \text{NH}_4\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Digeriren des rothen Fünftelperjodats mit Ammoniak als hellgelbes Product.

W. Sievers³⁾ hat im Anschluß an die Versuche von Stromann⁴⁾ durch Einwirkung der betreffenden *Halogene* auf *Mercuri-* beziehungsweise *Mercuronitrat* die Verbindungen Quecksilberbromid, Quecksilberchlorür und -chlorid, sowie Quecksilberjodid

¹⁾ JB. f. 1852, 420. — ²⁾ Ann. Phys. [1] 55, 62. — ³⁾ Ber. 1888, 647. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 580.

gleichfalls im krystallisirten Zustand darstellt. *Quecksilberbromid*. Eine schwach salpetersaure Mercurinitratlösung vom spec. Gewicht 1,197, wurde mit Brom im Ueberschuss versetzt und geschüttelt, worauf nach kurzer Zeit die Ausscheidung gelber, blätteriger Krystalle erfolgte. Bei Anwendung einer concentrirten Quecksilberlösung schied sich nichts aus. Die Krystalle lösten sich in einer mit der obigen gleich starken Lösung von Quecksilberniträt beim Erhitzen auf und schieden sich beim Erkalten in Form weißer, tetragonaler Blättchen aus, welche aus reinem Quecksilberbromid bestanden. Die Einwirkung des Broms auf Mercurinitrat erfolgt nach der Gleichung $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HgBr}_2 + 2\text{BrOH} + 2\text{HNO}_3$. Das Quecksilberbromid krystallisirt aus Mercurinitratlösung in Blättchen, aus Alkohol und Wasser dagegen in Nadeln. Ammoniak färbt es gelb unter Bildung von Mercuriammoniumbromid, Kali- und Natronlauge pomeranzengelb unter Bildung von Quecksilberoxyd. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt unzersetzt in kleinen Blättchen. — *Quecksilberchlorid* wird analog beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in Mercurinitratlösung vom spec. Gewicht 1,197 erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das Quecksilberchlorid krystallisirt aus allen Lösungsmitteln in Nadeln, es ist das einzige Quecksilberhaloidsalz, welches nicht in Blättchen krystallisirt. — *Quecksilberchlorür* wird beim Einleiten von Chlor in Mercurinitratlösung als amorpher Niederschlag erhalten, dem Krystalle von Quecksilberchlorid beigemengt sind. Nach dem Auswaschen aus heißem Wasser wird der amorphe Niederschlag in Mercurinitratlösung durch andauerndes Kochen gelöst, worauf es beim Erkalten in kleinen Blättchen krystallisirt, welche eine etwas gelblichweiße Färbung zeigen. — *Quecksilberjodid* bildet sich in entsprechender Weise bei der Einwirkung von Jod auf Mercurinitratlösung. Die aus Mercurinitrat umkrystallisirte Verbindung ist reines Jodid, und nicht wie Preuss¹⁾ meinte, eine Doppelverbindung mit Mercurinitrat. Das krystallisirte rothe Quecksilberjodid geht beim Erhitzen plötzlich in die *gelbe Modification*

¹⁾ Ann. Chem. 29, 327.

über. Im zerstreuten Tageslicht erleidet es kaum eine Veränderung.

Th. Poleck u. C. Goercki¹⁾ haben neue *Sulfochloride des Quecksilbers* dargestellt und zugleich die Existenz des von Rose erhaltenen *Sulfochlorids*, $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$, bestätigt. Wirken gleiche Moleküle Quecksilberchlorid und -sulfid auf einander, so bleibt die Hälfte des ersteren unverbunden in der Lösung, so daß also die Verbindung $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ für das Quecksilbersulfid die untere Grenze darstellt, während bei dem Verhältniß von 3HgS , 4HgS und 5HgS und darüber auf 1HgCl_2 letzteres vollständig aus der Lösung verschwindet. Da hier in allen Fällen in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlösliche Verbindungen entstehen, so war nicht zu entscheiden, ob im Sulfochlorid nicht Gemenge von $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ mit Quecksilbersulfid vorliegen. Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge waren im ersten Falle schwarzbraun, im zweiten und dritten von der Farbe des Quecksilbersulfids. durch Behandeln mit concentrirter Kochsalzlösung wurde nicht die geringste Einwirkung beobachtet. Erhitzten Sie dagegen das gelbe Sulfochlorid, $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$, mit Chlornatrium eine halbe Stunde lang auf 190° im zugeschmolzenen Rohr, so nahm es eine teilschwarze Farbe durch Bildung von reinem Quecksilbersulfid an, und im Filtrat war Quecksilberchlorid nachzuweisen. In derselben Weise verhielten sich alle übrigen Sulfochloride. Entscheidend für die Frage, ob diese Sulfochloride einheitliche Verbindungen oder nur Gemenge der Verbindung $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ mit Schwefelquecksilber sind, ist ihr Verhalten gegen Jodkalium. Werden dieselben mit Jodkaliumlösung auf 130° erhitzt, so entsteht bei sämtlichen Sulfochloriden feurigrothes Quecksilbersulfid, während absichtlich zugesetztes schwarzes Quecksilbersulfid seine Farbe nicht ändert. Sämtliche Sulfochloride werden durch Kaliumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch bei 100° zersetzt. Sie nehmen eine tiefschwarze Farbe an, und das ganze Chlor der Verbindung findet sich in der Lö-

¹⁾ Ber. 1888, 2412. — ²⁾ Pogg. Ann. 13, 59; vgl. auch R. Schneider, JB. f. 1855, 416.

ng. Ob hier Gemenge von Oxyd und Sulfid, oder entsprechende *Sylsulfide* vorliegen, ist noch fraglich, obgleich die tiefschwarze Farbe der Producte mehr zu Gunsten letzterer Ansicht spricht. Andere Wege zur Darstellung der Sulfochloride, wie Einwirkung in freiem Chlor auf gefälltes Quecksilbersulfid, oder Vermischen der Lösungen von Quecksilberchlorid mit Natriumthiocarbonat oder Natriumthiosulfat führten nur zur Bildung des Sulfochlorids $\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$.

H. Hussenot¹⁾ empfahl zur *Reduction des Silbers*, in eine ammoniakalische Lösung eines Seiner Salze ein Kupferblech einzutauchen, auf dem sich nach wenigen Minuten das Silber vollkommen niederschlägt. Ist das Silbersalz nicht in Wasser oder Ammoniak löslich, so führt man es vorher durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Silbersulfat über, das sich in Ammoniak lösen läßt.

C. Friedheim²⁾ hat im Anschluß an Seine³⁾ frühere Notiz und in Erwiderung auf die Mittheilung von v. d. Pfordten⁴⁾ über die *niedrigste Verbindungsstufe des Silbers* Seine früheren Versuche über die Einwirkung von *Kaliumpermanganat* auf metallisches *Silber* nochmals unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln, insbesondere unter Vermeidung der v. d. Pfordten angeführten Umstände, wiederholt, und ist zu dem Resultat gelangt, daß auch bei Anwendung von Kohlensäure und Ausschluß der Luft das Silber von Permanganat gelöst wird. Auch die von v. d. Pfordten hervorgehobene Unfähigkeit des sogenannten *Silberoxyduls*, sich zu amalgamiren, ist nach Ihm kein Grund, in dem Präparat von v. d. Pfordten nicht ein mit mehr oder weniger Silberoxyd oder organischer Substanz verunreinigtes, fein zertheiltes Silber zu sehen, indem auch in anderen Fällen, z. B. in einem innigen Gemenge von Silber und Magnesia, das Silber durch Quecksilber nicht vollständig ausgezogen werden kann.

Auch O. v. d. Pfordten⁵⁾ ist von Seiner früheren Ansicht in dem von Ihm⁶⁾ dargestellten schwarzen Silberniederschlägen

¹⁾ Monit. scientif. [4] 2, 620. — ²⁾ Ber. 1888, 307. — ³⁾ JB. f. 1887, 11. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 592. — ⁵⁾ Ber. 1888, 2288. — ⁶⁾ JB. f. 1887, 588, 592.

Silberoxydul zu vermuthen, zurückgekommen, da sich als wesentliche Bestandtheile nur Silber und Wasser ergaben. Er hält daher jetzt diese schwarzen Körper für ein *Silberhydrat*, vielleicht $\text{Ag}_2 < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, und sucht diese Annahme besonders auch in Rücksicht auf die Entgegnung von Friedheim¹⁾ eingehender zu begründen.

L. Opificius²⁾ erhielt beim Erhitzen von gepulvertem *Schwefelsilber* im Porcellanschiffchen im Wasserstoffstrome eine Menge feiner Härchen von metallischem *Silber*³⁾. Wendet man dickere Stücke von Schwefelsilber an, so bilden sich, wenn auch langsamer, Fäden von 2 bis 3 mm Stärke. Auf diese Weise lassen sich auch gefälschte Silberstufen nachbilden, indem man das Schwefelsilber in die Vertiefungen geeigneter Steine bringt und das Ganze im Porcellantiegel im Wasserstoffstrome erhitzt. Die Silberfäden wachsen dann aus den Vertiefungen des Steines heraus und mit demselben fest zusammen, noch besser, wenn man zuvor unter das Schwefelsilber eine dünne Lage Boraxpulver eingestreut hat.

Cl. Winkler⁴⁾ sah sich durch die obige Mittheilung veranlaßt, auf ältere Beobachtungen hinzuweisen, welche die Neigung des *Silbers*, sich bei der Reduction seines *Sulfids* haar- und drahtförmig abzuscheiden, darthun. Bischof⁵⁾ erhielt beim Erhitzen von Schwefelsilber im Wasserstoffstrom haum-, draht- und moosförmige Gebilde. Gurlt⁶⁾ sah beim Zubrennen eines silberreichen Rohsteines auf den Muldener Hütten haarförmiges Silber entstehen; ebenso Scheerer⁷⁾ in der Spalte eines Freiburger Flammenofens. Besonders schön waren die Gebilde, welche Patera in Joachimsthal (1860) erhielt, als er gefälltes und getrocknetes Schwefelsilber unter Luftzutritt in der Muffel erhitzte⁸⁾.

¹⁾ Dieser Bericht, S. 655. — ²⁾ Chemikerzeit. 12, 649; Chem. Centr. 1888, 25 (Ausz.). — ³⁾ Vgl. die folgende Mittheilung. — ⁴⁾ Chemikerzeit. 12, 721 (Chem. Centr. 1888, 1055 (Ausz.)). — ⁵⁾ Pogg. Ann. 60, 287. — ⁶⁾ Pyrog. künstl. Mineral., Freiberg 1857, 10. — ⁷⁾ v. Leonhardt, Hüttenwerke, Stuttgart 1858, 368. — ⁸⁾ Vgl. auch Livensidge, JB. f. 1877, 299; Hutchings, JB. f. 1877, 300; Readwin, Margottet, JB. f. 1877, 301.

Strein¹⁾ hat den Silber- und Kupfergehalt einiger bosnischer *Tetraëdrite* ermittelt. Das Mineral von Toplica (am Flusse Lepenica) enthielt neben 40,73 Proc. Cu 0,26 Proc. Ag; zwei andere von Zlatarica 0,55 Proc. Cu und 0,07 Proc. Ag resp. 31,58 Proc. Cu und 0,37 Proc. Ag. Die vorletzte Analyse bezieht sich auf das rohe Erz, wo der Tetraëdrit nur eingesprengt auftrat. Aber auch das letzte Muster war nicht ganz frei von Muttergestein.

H. A. Miers²⁾ hat in einer vollständigen Monographie der *Rothgültigerze* über 100 Exemplare *Pyrargyrit* und 60 Exemplare *Proustite* untersucht und gefunden, daß die beiden Species nicht durch allmähliche Uebergänge mit einander verknüpft, sondern stets zu unterscheiden sind. Die Hauptmerkmale sind: *Pyrargyrit* hat die krystallographischen Elemente $a:c = 1:0,7892$; $R = 71^\circ 22'$; *Proustite* $a:c = 1:0,8038$; $R = 72^\circ 12'$. D ist für *Pyrargyrit* = 5,85, für *Proustite* = 5,57. Strich des *Pyrargyrits* purpurroth, des *Proustits* scharlachroth. Der meiste *Pyrargyrit* enthält Arsen, der *Proustite* nur mitunter Antimon. Die Härte ist für beide Species 2,5. Bezüglich der krystallographischen Details und der Zusammensetzung sei auf das Original oder den Auszug hingewiesen.

E. Cohen³⁾ hat eine ausführliche Abhandlung über die Entstehung des *Seifengoldes* veröffentlicht, worin Er der chemischen Auffassung, daß sich das Gold in den Seifen erst gebildet habe, entgegentritt, und alle gegen die mechanische detritale Bildung des *Seifengoldes* angeführten Gründe als nicht stichhaltig zurückweist.

Derselbe⁴⁾ machte ferner Mittheilungen über *goldführende Conglomerate*. Das Conglomerat von *Witwatersrand* ist eigenthümlich dadurch, daß hier das *Gold* sowohl in den Geröllen, als auch im Bindemittel auftritt. Die Fragmente überschreiten kaum Wallnußgröße, sind nur unvollkommen abgerundet und meist mit einer

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 414 (Ausz.); Arbeiten der südslav. Akad. der Wissensch. u. Künste, Agram 83, 136. — ²⁾ Min. Mag. 8, 37 bis 102; Chem. Centr. 1888, 1581 (Ausz.). — ³⁾ Chem. Centr. 1888, 947. — ⁴⁾ Dasselbst, S. 948. Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

sericitischen Haut überzogen. Dem Material nach sind es fast ausschließlich Quarzgeschiebe, zum Theil durch cavernöse, auf Auswitterung von eingesprengt gewesenem Eisenkies beruhende Structur ausgezeichnet. Wo Goldfitterchen sich hier zeigen, liegen diese in dem die Hohlräume auskleidenden Eisenoxydhydrat, so daß es den Anschein hat, als ob das gediegene Gold sich bei der Zersetzung goldführender Eisenkiese ausgeschieden habe. Diese Conglomerate sind sicher paläozoisch, das goldführende Urgestein wäre daher in nicht allzu großer Entfernung zu vermuthen. In der That stehen in tiefen Thaleinschnitten des Gebietes Granite und Syenite an, sowie eigenthümliche eisenreiche Schiefer.

Ph. Holland¹⁾ hat ein goldführendes Quarzconglomerat von Witwatersrand (Transvaal) untersucht. Dasselbe enthielt ungesiebt 15 dwts (pennyweights), gesiebt 1 Oz 3 dwts Gold per ton. Die Analyse des gesiebten Materials ergab:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	org. Subst.	Wasser
85,72	4,27	6,18	0,115	0,025	0,010	Spar	0,227	0,318	0,290	2,56

R. W. Emerson Macivor²⁾ berichtete über Vorkommnisse von Gold und metallischem Antimon in Australien. Das Gold findet sich im Serpentin bei Gumdagui in Neu-Süd-Wales in Form unregelmäßig vertheilter Flöckchen von solcher Feinheit, daß sie wie gemahlt erscheinen. Der Gesamtgehalt des Goldes schwankt von wenigen Pennyweights bis zu einigen Unzen per Tonne. Das natürliche Antimon findet sich im nördlichen Queensland, es hat das Aussehen, als ob es vom Wasser fortgespült worden sei. An größeren, bis zu 1200 g schweren Stücken, konnte man beim Zerschlagen den bekannten blätterigen Bruch der Handelswaare wahrnehmen.

Nach J. Thomsen³⁾ sind die von Krüss und Schmidt⁴⁾ gemachten, von den Seinigen⁵⁾ abweichenden Angaben bezüglich der Bildung des Auroaurichlorids darauf zurückzuführen, daß die Reaction zwischen Gold und Chlor eine etwas erhöhte Temperatur erfordert, so daß, wenn man mit einem schwachen Chlorstrom

¹⁾ Chem. News 57, 76. — ²⁾ Daselbst, S. 64. — ³⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 105. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 606. — ⁵⁾ JB. f. 1876, 288.

t und den Apparat nicht gegen Abkühlung schützt, die n bald erlischt, weil die Reactionswärme nicht die Abkühlung compensiren vermag. Durch äufsere Erwärmung veranlassen dann die Reaction wieder hervorzurufen, zersetzt aber das schon gebildete Chlorid. Um die Verbindung zu erhalten, mufs daher mit einem starken Chlorstrom arbeiten und den Versuchapparat durch Umhüllen mit Baumwolle oder Glas gegen Abkühlung schützen. In diesem Falle wird künstliche Heizung nicht nothwendig sein, und die Reactionstemperatur erreicht selbstverständlich niemals die Zersetzungstemperatur des bildenden Auroaurichlorids.

Krüss und F. W. Schmidt¹⁾ beharren jedoch auf Grund ihrer Versuchsreihen auf der Ansicht, dafs die Reaction zwischen Gold und Chlor einfach in der Bildung von *Auritrichlorid* besteht, das neben unangegriffenem Gold ausschliesslich in dem Reactionproduct vorhanden und daraus durch Wasser oder Aether zerlegbar ist. Es ist somit bis jetzt kein zwingender Grund zur Annahme eines besonderen Chlorids Au_2Cl_4 vorhanden. Auch die Untersuchung des Thomsen'schen *Auroauribromids*, Au_2Br_4 ²⁾, bestätigt, dafs das Gold noch höher bromirbar ist und dafs ohne Zwischenstufe sich immer das höchste Bromid, das *tribromid*, $AuBr_3$, bildet.

Wie L. Lindet³⁾ konnte die Beobachtung von Krüss und Schmidt⁴⁾ bezüglich der Nichtexistenz des *Auroaurichlorids*, bestätigt werden, von Thomsen bestätigen. Das einzige Product, das Erhalten der Einwirkung des Chlors auf Gold erhalten konnte, war *Auritrichlorid*, dem stets noch unangegriffenes Gold beigemischt wird. Wird das Product über 175° erhitzt, so findet sich in Folge Dissoziation auch noch Goldchlorür darin vor.

Chr. Hofmann⁵⁾ hat ein Stück gediegenes canadisches Gold von British Columbia untersucht. Das Platin stammte vom Fraser Creek, einem Nebenflusse des Tulameen River. Das

1) pr. Chem. [2] 38, 77. — 2) JB. f. 1876, 238. — 3) Bull. soc. chim. 450. — 4) JB. f. 1887, 606 und dieser Bericht. — 5) Zeitschr. Kryst. (Ausz.); Trans. Roy. Soc. Canada 17, 1887.

Stück bestand aus 98 Proc. Platin mit ein wenig Gold und Pyrit. Spec. Gewicht 16,656 nach Entfernung der fremden Substanzen. Es wurde in zwei Portionen: A) eine magnetische, 37,88 Proc. vom spec. Gewicht 16,095, und B) eine nichtmagnetische vom spec. Gewicht 17,017 getrennt. Die Analysen ergaben:

	Pt	Pd	Rh	Ir	Cu	Fe	Osmium, Chrom- Iridium	Chrom- eisen
A) magnetisch .	78,43	0,09	1,70	1,04	3,89	9,78	3,77	1,27
B) nichtmagnet .	68,19	0,26	3,10	1,21	3,00	7,47	14,62	1,95

W. R. Hodgkinson und F. K. S. Lowndes¹⁾ haben verschiedene Gase der Einwirkung eines durch Elektricität glühend gemachten *Platindrahtes* ausgesetzt. Bei Anwendung von *Chlor* wurden die Wände des Gefäßes mit einem gelben Niederschlag von *Platinchlorür* bedeckt, während an dem Drahte selbst sich glänzende Krystalle von metallischem Platin absetzten. Mit *Brom* war die Einwirkung eine viel schwächere; es bildete sich etwas *Platinbromür*, aber keine Krystalle. *Jod* übte gar keine Wirkung aus. Wurden *Fluorsiliciumdämpfe* der Einwirkung des glühenden Platins ausgesetzt, so fand sich der Glasballon stark angegriffen und auf dem Platin hatten sich reichliche Mengen von *Siliciumkrystallen* abgesetzt. Mit den Verbindungen der Halogene unter sich, z. B. *Chlorjod*, traten ähnliche Wirkungen ein, wie mit den freien Halogenen; unter Aufklappen fand eine reichliche Abscheidung von *Platinchlorür* statt. Mit *Tetrachlorkohlenstoff* schied sich Kohle ab und Chlor wurde frei; *Phosphorpentachlorid* zersetzte sich ähnlich, wobei leicht schmelzendes *Phosphorplatin* entstand. *Salzsäure* und *Bromwasserstoff* wurden gleichfalls zersetzt. Auf *Schwefel*, *Schwefeldioxyd* und *Stickoxyde* wirkt das glühende Platin nicht ein. Mit *Phosphor* oder *Arsen* wird sofort der Draht zerstört. Mit *Quecksilberchlorid* bildet sich etwas *Platinchlorür*. Bei allen solchen Substanzen, welche nicht auf Platin wirken, findet auch keine Aenderung am Platindraht statt; alle halogenhaltigen Verbindungen werden zersetzt, wobei das freie Chlor auf die weniger heißen Stellen des Drahtes ein-

¹⁾ Chem. News 58, 187, 223.

wirkt und Platinsalz bildet, das sich verflüchtigt und nun mit den heißesten Stellen des Drahtes in Berührung kommt, wodurch es wieder in das Metall zerlegt wird, das sich in Krystallen absetzt.

R. Engel¹⁾ hat das *neutrale Platinchlorid*, $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen der nöthigen Menge von Platinhydroxyd in der Lösung des gewöhnlichen chlorwasserstoffsäuren Platinchlorids, um die Salzsäure zu neutralisiren, dargestellt. Es bildet schöne Krystalle, welche nicht zerfließlicher sind als das gewöhnliche Chlorhydrat des Platinchlorids. Ungeachtet der Beständigkeit, welche das chlorwasserstoffsäure Platinchlorid besitzt, verbindet sich die gasförmige Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit dem neutralen Platinchlorid; erst gegen 50° tritt Verbindung unter theilweiser Verflüssigung ein.

H. Alexander²⁾ hat *hydroxylaminhaltige Platinbasen*⁴⁾ dargestellt, welche dem Reiset'schen ersten und zweiten Chlorid, sowie dem Magnus'schen Salz, dem Chlorplatinid des ersteren, entsprechen³⁾. Wird eine 10procentige Lösung von Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (4 Mol.) in fester Form versetzt und zur Lösung entsprechend kohlensaures Alkali hinzugegeben, so entfärbt sich nach längerem Stehen die blutrothe Flüssigkeit und beginnt einen gelblichgrauen Niederschlag auszuscheiden, der bei Neutralität nur gering ist. Man fügt jetzt noch 2 Mol. Alkali hinzu, welches sogleich die neue unlösliche Platinbase niederschlägt. Der Niederschlag wird in der berechneten Menge kalter verdünnter Salzsäure gelöst und daraus nach dem Filtriren durch Einleiten von Salzsäuregas oder Fällung mit absolutem Alkohol das *Platodioxamminchlorid*, $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3\text{O} = \text{Pt} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_3\text{O}-\text{NH}_3\text{O}-\text{Cl} \\ \text{NH}_3\text{O}-\text{NH}_3\text{O}-\text{Cl} \end{smallmatrix}$ in dünnen, farblosen, verfilzten Nadelchen niedergeschlagen, die äußerst leicht in Wasser und ge-

1) Bull. soc. chim. [2] 50, 100. — 2) Vgl. Norton, JB. f. 1870, 388; der Wassergehalt ist nach Seinen Analysen nur 4, nicht 5 Mol., wie Norton angiebt. — 3) Ann. Chem. 246, 239 bis 264. — 4) Vgl. Lossen, JB. f. 1871, 694. — 5) Ueber die Constitution dieser Basen vgl. Jörgensen, in der JB. f. 1886, 1601 ff. ausgezogenen Abhandlung.

wöhnlichem Alkohol löslich, in concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol unlöslich sind. Das Salz giebt mit Alkalien, selbst mit Ammoniak, einen weissen, schleimigen Niederschlag, der charakteristisch für die Hydroxylaminverbindung und bei keiner anderen Platinbase beobachtet worden ist. Derselbe besteht aus *Platodioxamminoxydhydrat*, $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3\text{O}$. Er bildet getrocknet ein luftbeständiges, weisses, amorphes, geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem und heissem Wasser sowie Alkohol, leicht löslich in Salz- und Salpetersäure. Im Gegensatz zu den Oxydhydraten der ammoniakalischen Platinverbindung, welche stark ätzend wirken, Kohlensäure begierig anziehen und überhaupt den Alkalihydraten ähnlich sind, verhält sich das *Platodioxamminoxydhydrat* wie ein wahres Metallhydroxyd. *Platodioxamminoxalat*, $\text{PtC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{NH}_3\text{O}$, entsteht durch Umsetzung des Chlorids mit Kaliumoxalat in kleinen, blendendweissen Nadelchen, welche in kaltem Wasser oder Alkohol unlöslich sind. Wendet man statt des Kaliumsalzes freie Oxalsäure zur Zersetzung an, so erhält man noch schönere Krystalle in sternförmig gruppirten Nadeln. *Platodioxamminsulfat*, $\text{PtSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, erhält man am leichtesten und reinsten durch Digeriren der freien Basis mit der berechneten Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich kurze, schwere, prismatische Krystalle ab, während die Mutterlauge auf Zusatz von absolutem Alkohol noch eine reichliche Fällung in Form eines krystallinischen Pulvers giebt. Das Salz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter jedoch unter geringer Zersetzung in heissem. *Platodioxamminphosphat*, $\text{Pt}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{NH}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bildet sich durch Zusatz von Dinatriumphosphat zu dem wässerigen Chlorid als fein krystallinischer Niederschlag. *Platodioxamminchlorid - Platinchlorür*, $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{PtCl}_2$. Diese, dem Magnus'schen Salz entsprechende, Doppelverbindung entsteht nicht bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Platinchlorür. Dagegen fällt das Chlorplatinit durch Kaliumplatinchlorür oder auch Wasserstoffplatinchlorid aus verdünnten Lösungen des Dioxamminchlorids in violetten Nadelchen nieder. Es ist nicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in heissem

Wasser, ziemlich leicht löslich in heißer Salzsäure. Wird die schwach gelbe Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt, so scheiden sich beim Erkalten lange, orangefarbene Krystallnadeln aus, die mit dem Chlorplatinits isomer sind, und dem Chlorid der zweiten Reiset'schen Base, dem Platosamminchlorid entsprechen. *Plato-oxamminchlorid*, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O} = \text{Pt}(\text{NH}_3\text{O Cl})_2$ entsteht somit durch Entziehung von Hydroxylamin aus dem Platodioxamminchlorid. Es giebt mit Alkalien keinen Niederschlag einer freien Base, ebenso wenig bringen oxalsaures und phosphorsaures Alkali einen Niederschlag hervor. Mit freiem Hydroxylamin behandelt, geht es leicht wieder in das Platodioxamminchlorid über; mit Ammoniak addirt es sich ebenfalls und giebt *Plato-oxamminamminchlorid*, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, dessen Hydroxyd bei der Darstellung als rothlichweißer, flockiger, rasch mißfarbig werdender Niederschlag sich abscheidet, der in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit concentrirter Salzsäure versetzt in zarte, farblose Nadelchen des Chlorids übergeht. Es löst sich sehr leicht in Wasser, ist dagegen unlöslich in concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol. Auch in seinem sonstigen Verhalten zeigt es die größte Aehnlichkeit mit dem Platodioxamminchlorid. Kohlensäure, oxalsäure, phosphorsaure Alkalien geben damit weiße, krystallinische Fällungen. Mit Kaliumplatinchlorür giebt es einen voluminösen Niederschlag von dunkelgrünen Nadelchen des Chlorplatinits. Das gleiche Platinchlorürdoppelsalz entsteht auch auf Zusatz von nur wenig Wasserstoffplatinchlorid. Ueberschüssiges Platinchlorid löst den entstehenden Niederschlag wieder und scheidet nach einiger Zeit ein feinpulveriges, rothbraunes Krystallmehl ab. Die Bildung des grünen Platinchlorürdoppelsalzes ist äußerst charakteristisch und kann zur Unterscheidung der beiden Isomeren $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3\text{O}$, PtCl_2 und $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$ dienen. Ersteres scheidet auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak die Base des Platodioxamminchlorids ab, welche, in Salzsäure gelöst, mit Kaliumplatinchlorür wiederum die violetten Nadeln des Chlorplatinits bilden wird. Letzteres dagegen giebt bei Einwirkung von Ammoniak eine gemischte Base, welche, in Salzsäure gelöst, mit Kaliumplatinchlorür die grünen Nadeln des Chlorplatinits des Plato-oxamminamminchlorids geben wird. —

Im Anschluß daran erwähnt Er noch einiger Körper, welche bei der Einwirkung von *Hydroxylamin* auf *Platinchlorür* und *Wasserstoffplatinchlorid* entstehen. Wird Platinchlorür mit freiem Hydroxylamin in großem Ueberschusse behandelt, so verwandelt sich das schwere Pulver in eine braune bis lichtgraue, dunkle Masse von nicht constanter Zusammensetzung, welche, mit Salzsäure in der Kälte behandelt und in Wasser gelöst, beim Füllen mit absolutem Alkohol die weißen Nadeln des Platodioxamminchlorids, beim Behandeln mit warmer Salzsäure die gelben Krystalle vom Platosoxamminchlorid liefert. Ausserdem konnte aus dem ursprünglichen Filtrat durch Verdunstenlassen und Füllen mit absolutem Alkohol eine zarte, flockige, weisse Substanz abgeschieden werden, deren Zusammensetzung einem *basischen Chlorid*, $\text{PtCl}(\text{OH}) \cdot 4\text{NH}_3\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsprach. Werden 60 g Platinchlorid mit 120 g salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Alkali bis zur bleibenden alkalischen Reaction versetzt, so schlägt sich ein unlösliches Product von röthlich grauer Farbe nieder. Wendet man weniger Hydroxylamin an, so bildet sich ein amorphes, tiefbraun gefärbtes Pulver. Bei der Einwirkung von 2 Mol. freiem Hydroxylamin auf 1 Mol. Kaliumplatinchlorür schied sich ein schweres, rehbraunes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$ ab, welches, mit einem Tropfen Salzsäure zusammengebracht, heftig verpuffte. Dafs bei directer Einwirkung von Hydroxylamin auf Platinchlorür eine Base entstehen kann, welche auf 1 Atom Platin 2 Moleküle Hydroxylamin enthält, ergiebt sich auch aus folgendem Versuch. 70 g Platinchlorür wurden mit 210 g in wenig Wasser gelöstem, salzsaurem Hydroxylamin und der zur Bindung der Salzsäure nöthigen Barytmenge versetzt. Unter Erwärmung, Schäumen und Gasentwicklung wurde das Platinchlorür in eine aufschwellende hellgraue Masse verwandelt, bis schliesslich der ganze Kolbeninhalt zu einem homogenen hellen Krystallbrei gestand. Der ausgewaschene, lichtgraue Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus fast farblosen Nadelchen bestehend erwies, hatte die Zusammensetzung $\text{Pt}_3\text{N}_{10}\text{H}_{34}\text{O}_{14}\text{Cl}_2$, vielleicht $2[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 4\text{NH}_3\text{O}] \cdot \text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$. Aus der Lösung der Substanz in Salzsäure konnte reichlich Platodioxamminchlorid erhalten werden.

Bezüglich einiger theoretischer Gesichtspunkte, die sich aus diesen Beobachtungen ergeben, sei auf die Abhandlung selbst hingewiesen.

W. Haberland und G. Hanekop¹⁾ haben bei dem Versuche, Platindiammoniumchlorid nach der Vorschrift von Peyrone²⁾ darzustellen, das Auftreten von *schwefligsaurem Platosammoniumoxydnatron*, $[(2\text{NH}_3 \cdot \text{Pt} \cdot 2\text{SO}_2)\text{O}_2\text{Na}_2]_x \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, beobachtet. Zur Darstellung geben Sie folgende Vorschrift. Man sättigt eine etwa 10procentige Lösung von Chlorplatinwasserstoffsäure mit schwefliger Säure und neutralisirt, nachdem die Farbe der Lösung hellgelb geworden, mit Soda. Man wäscht den weißen Niederschlag von schwefligsaurem Platinoxydnatron drei bis vier Mal durch Decantiren mit kaltem Wasser, löst ihn unter Erwärmen in nicht zu viel Salzsäure und versetzt mit 20procentigem Ammoniakwasser bis zum Wiederauflösen des anfangs erzeugten Niederschlages. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt dann das Salz beim Erkalten und Einengen; es kann durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden, u. z. in farblosen glasglänzenden, rhombischen Krystallen, selten nach beiden Enden der Verticalaxe ausgebildet. Die Endflächen sind meistens sehr ausgedehnt, so daß Tafeln mit zugespitzten Kanten entstehen. Das Salz verliert bei 100° Krystallwasser, daneben jedoch schon Ammoniak und schweflige Säure. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus schweflige Säure, beim Kochen mit Natronlauge entweicht Ammoniak. Es entspricht in seiner Zusammensetzung einem schon von Peyrone²⁾ und Cleve³⁾ beschriebenen *Ammoniumsalz* und giebt durch Umsetzen mit Metallsalzen die gleichen, schon von Cleve dargestellten Doppelsalze. Bei der Darstellung des Natronsalzes wurden bisweilen kleine Mengen seideglänzender Nadeln beobachtet, die durch Auslesen von den Krystallen des Platosammoniumsalzes getrennt werden können, die wasserärmer und vielleicht das isomere *schwefligsaure Platosamidammoniumoxyd-Natron* sind.

E. Leidié⁴⁾ hat die verschiedenen Methoden zur Darstellung des wasserfreien *Rhodiumtrichlorids* eingehender geprüft. Die

¹⁾ Ann. Chem. 245, 235. — ²⁾ JB. f. 1847 u. 1848, 454. — ³⁾ JB. f. 47, 323. — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 1076, 1533; 107, 234.

Einwirkung des Chlors auf erhitztes Rhodium führt, wie schon Claus¹⁾ gefunden hat, zu keinem constanten Resultat. Bei höheren Temperaturen findet Dissociation statt und bei verhältnißmäßig niederen Temperaturen ist die Einwirkung eine sehr schwache und begrenzte. Auch die Anwendung von Rhodiumsulfür, welches von Fellenberg²⁾ in Vorschlag gebracht wurde, gab kein günstiges Resultat, indem bei niedriger Temperatur nicht aller Schwefel abgeschieden wird und bei höherer wieder die Zersetzung des Chlorids eintritt. Die Zersetzung der Doppelchloride des Rhodiums durch concentrirte Schwefelsäure, woben nach Claus das wasserfreie Chlorid als unlösliche Verbindung erhalten werden soll, lieferte ihm nur das wenig lösliche Rhodiumsulfat. Beim Erhitzen des wasserhaltigen *Rhodiumchlorids* oder des *Ammoniumchloriddoppelsalzes* entwich Salzsäure, und es hinterblieb als Rückstand nur Rhodiumoxyd. Rhodiumtrichlorid erhält man jedoch beim Erhitzen des gut getrockneten Ammoniumdoppelsalzes, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$, im Stickstoffstrom auf 440° . Die beste Methode, um sich das *Rhodiumtrichlorid* zu bereiten, besteht in der Einwirkung des Chlors auf die von Debray³⁾ beschriebene *Zinnlegirung*, RhSn_3 . Diese Methode gestattet, das Rhodiumchlorid bei 440° zu erhalten, bei welcher Temperatur dasselbe noch vollständig beständig ist. Die Legirung wird in eine Trockenröhre gebracht, die im Schwefeldampf erhitzt wird. Zuerst wird die Luft und Feuchtigkeit durch ein indifferentes Gas ausgetrieben, sodann das Rohr mit trockenem Chlor gefüllt und nun auf 440° erhitzt, wobei man einen raschen Chlorstrom hindurchtreten läßt. Wenn alles Zinnchlorid ausgetrieben ist, läßt man im Chlorstrom erkalten und füllt den Apparat aufs Neue mit trockener Kohlensäure an. Das so erhaltene *Rhodiumsesquichlorid*, RhCl_3 , ist ein ziegelrothes Pulver, welches das krystallinische Aussehen der Legirung, aus der es dargestellt wurde, bewahrt hat. Er hat ferner noch einige Doppelchloride des Rhodiums dargestellt. *Ammoniumrhodiumchlorid*, $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zeigt die von Claus (l. c.) angegebene Zusammensetzung, die kry-

¹⁾ JB. f. 1855, 423. — ²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. 3, 1268. — ³⁾ JB. f. 1887, 613.

stallform ist die von Keferstein¹⁾ beschriebene. Die Angabe, daß dieses Salz bei 100° in ein neues *Doppelsalz*, $\text{RhCl}_3 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, übergeht, konnte Er nicht bestätigen. *Natriumrhodiumchlorid*, $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{NaCl} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, enthält 9, nicht 12 Mol. Krystallwasser. *Kaliumrhodiumchlorid*, $\text{RhCl}_3 \cdot 2 \text{KCl}$, krystallisirt in rhombischen Prismen ohne Krystallwasser. Das ferner von Claus beschriebene Doppelchlorid, $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{KCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, konnte Er nicht erhalten. — Zur Darstellung des *Rhodiumsesquisulfids*, Rh_2S_3 , ist der einzige Weg der, das Rhodiumsesquichlorid in einem trockenen Schwefelwasserstoffstrom bei 360° zu erhitzen; alle anderen Methoden, welche auf Reactionen sich gründen, die bei höherer Temperatur erst stattfinden, gaben Zersetzungsproducte desselben. Es bildet krystallinische, schwärzliche Blättchen, welche die Form des Trichlorids bewahrt haben. Nur unterhalb 500° beständig, verliert es bei höheren Temperaturen nach und nach Schwefel, geht jedoch nur schwierig in das freie Metall über. Es ist unlöslich in Alkalisulfiden und wird weder von Bromwasser noch von Salpetersäure oder Salzsäure oder Königswasser angegriffen. Um es zu analysiren, muß man es in einem Sauerstoffstrom erhitzen. Das nach den gewöhnlichen Methoden auf nassem Wege dargestellte Rhodiumsulfür ist meist etwas schwefelreicher. Es rührt dies daher, daß sich zunächst ein *Sulfhydrat*, $\text{Rh}(\text{SH})_3$, als brauner, voluminöser Niederschlag ausscheidet, der sich nicht in Schwefelalkalien, auch nicht in Salzsäure oder Salpetersäure löst, leicht aber von Brom und Königswasser angegriffen wird. Wird dieses mit seinem fünffachen Gewicht Wasser auf 100° erhitzt, so zersetzt es sich gänzlich in Sulfid nebst Schwefelwasserstoff und ändert entsprechend seine Eigenschaften. Das Anfangsproduct ist das Sulfhydrat, das Endproduct das Sesquisulfid, wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs bei 100° stattfand. Wird ein neutrales Salz des Rhodiums, z. B. Kaliumrhodiumchlorid, durch überschüssiges Alkalisulfid gefällt, so besteht der entstehende Niederschlag aus einer Verbindung des *Rhodiumsulfids* mit *Alkalisulfid*, die bei Gegenwart von über-

¹⁾ JB. f. 1856, 420.

schüssigem Schwefelalkali sich nicht verändert, durch reines Wasser dagegen zersetzt wird. Genauere Versuche in dieser Richtung ergaben, daß, wenn die Lösung höchstens 16 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Natriumsulfid enthält, der Niederschlag die Zusammensetzung $\text{Rh}(\text{SNa})_3$ besitzt; sind die Lösungen jedoch sehr verdünnt, mindestens 110 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Na_2S , so besteht derselbe aus dem reinen Sesquisulfid. Zwischen diesen beiden Grenzen entstehen nun je nach der Concentration intermediäre Producte, die man als ein mehr oder weniger dissociirtes Sulfosalz betrachten kann. Mit Kaliumsulfid erhält man analoge Resultate. — Verbindung des *Ammoniumrhodiumchlorids mit salpetersaurem Ammoniak*, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$. Bringt man in eine concentrirte und salpetersäurehaltige Lösung des Rhodiumchlorid-Chlorammoniums eine gesättigte Lösung von Chlorammonium, so scheiden sich dem Chromchlorid ähnliche Schuppen ab, welche früher für eine besondere Form des Doppelchlorids gehalten, von Wilm¹⁾ als ein nur in Form des Doppelsalzes $[\text{RhCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ existirendes besonderes Rhodiumchlorür angesehen wurde. Dasselbe zersetzt sich mit Wasser in das gewöhnliche Doppelchlorid, in Rhodiumsesquichlorid und gasförmige Producte, unter denen dieselben Stickoxyde auftreten, welche man bei der Einwirkung des Königswassers auf Ammoniak oder Chlorammonium erhält. *Rhodiumsesquisulfat*, $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, erhält man rein beim Verdampfen einer Lösung von Rhodiumoxyd in überschüssiger Schwefelsäure bei 440° (im Schwefelbade) in Form eines ziegelrothen, nicht hygroskopischen, in Wasser wenig löslichen Pulvers. In viel Wasser zersetzt es sich in Schwefelsäure und wenig basische Sulfate. Beim Kochen mit großen Mengen Wasser erhält man ein in diesem unlösliches, citrongelbes Pulver eines *basischen Sulfats*, $2\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$. Das Rhodiumsulfat bildet keinen Alaun noch andere krystallisirbare Doppelsulfate. Das *Rhodiumoxalat* ist unkrystallisirbar; es verbindet sich jedoch mit den Oxalaten der Alkalien und Erdalkalien zu krystallisirten Verbindungen, welche mit den Doppeloxalaten des Eisenoxyds und Chromoxyds analoge Zusammensetzung

¹⁾ JB. f. 1883, 453.

besitzen, aber nicht isomorph mit ihnen sind. *Kaliumrhodiumoxalat*, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, bildet schöne, granatrothe, triklinhe Prismen, welche sehr leicht löslich in Wasser sind. In verdünnten Lösungen zersetzt es sich und giebt einen Niederschlag von Rhodiumoxyd. *Natriumrhodiumoxalat*, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, und *Ammoniumrhodiumoxalat*, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, erhält man in analoger Weise und von gleichem Aussehen. Das Natriumsalz verwittert leicht. *Baryumrhodiumoxalat*, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, bildet kleine, orangegelbe Krystalle, wenig löslich in kochendem Wasser, beinahe unlöslich in kaltem. Man stellt es dar, indem man das Kaliumdoppelsalz mit Chlorbaryum behandelt.

H. Debray und A. Joly¹⁾ haben die *Oxydation des Rutheniums* näher untersucht. Erhitzt man dieses Metall in einer Muffel zur lebhaften Rothgluth, so oxydirt es sich rasch und nimmt die Farbe des von Fremy²⁾ entdeckten Dioxyds an. Nach Verlauf von einer Stunde hat es 16,62 Proc. Sauerstoff, nach drei Stunden 20,18 Proc., nach fünf Stunden 20,28 Proc. desselben aufgenommen. Von da an wird die Absorption eine sehr langsame, die vollständige Umwandlung in das Rutheniumdioxyd, RuO_2 , würde eine Gewichtszunahme um 30,77 Proc.³⁾ verlangen. Erhitzten Sie Ruthenium in einer Glasröhre im Sauerstoffstrom bei Dunkelrothgluth, so wurden bald gröfsere, bald kleinere Gewichtszunahmen als die vorhergehenden beobachtet, ohne jedoch die der Zusammensetzung des Dioxyds entsprechende zu erreichen. Obgleich die Substanz die Farbe und das krystallinische Aussehen des sublimirten Oxyds besafs, entsprach dennoch die Zusammensetzung entfernt nicht der Formel RuO_2 . In allen Fällen wurde das Ruthenium nur oberflächlich oxydirt; wird es jedoch in einem Achatmörser fein gepulvert und einige Stunden im Sauerstoffstrom zur Weissgluth erhitzt, so geht es vollständig in eine schöne indigblaue Masse über, deren Zusammensetzung nur wenig von der des Dioxyds abweicht. Die von Claus⁴⁾ ange-

¹⁾ Compt. rend. 106, 100. — ²⁾ JB. f. 1854, 367; f. 1855, 422. — ³⁾ Vgl. die Berichtigung, Compt. rend. 106, 328, Anm. — ⁴⁾ Ann. Chem. 59, 236.

nommene Formel eines Rutheniums sesquioxyds ist daher nicht zulässig. Erhitzt man derart das Ruthenium in einem langsamen Sauerstoffstrom bei einer den Schmelzpunkt des Silbers übersteigenden Temperatur, so wird die ganze Masse krystallinisch und zu gleicher Zeit sublimirt ein Theil, welcher sich an den Wänden der Röhre oder zu diesem Zweck hineingebrachten Porcellanstücken in schönen Krystallen absetzt. Beschleunigt man den Gasstrom, so kommt ein Moment, in welchem man deutlich den Geruch des Ozons oder der Ueberruthensäure bemerkt, und bei passender Geschwindigkeit des Gasstromes destillirt die Ueberruthensäure über und kann in einer von Eis umgebenen Waschflasche verdichtet werden. Das Wasser nimmt eine gelbe Farbe an, und bei der Destillation der Flüssigkeit erhält man die Ueberrutheniumsäure mit allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Es ist somit kein Zweifel, daß beim Rösten des Rutheniums oberhalb 1000° direct *Ueberrutheniumsäure* entsteht. Untersucht man die Porcellanröhre, so findet man darin, neben einem Ring von krystallisirtem Dioxyd, einen anderen dicht anschließenden, aus einer schwarzen amorphen Masse bestehend, welche sich bei einer niederen Temperatur gebildet hat, jedoch stets in zu geringer Quantität auftritt, um analysirt werden zu können. Diese Masse gleicht indess vollkommen einem Dissociationsproduct der Ueberrutheniumsäure und ist sauerstoffreicher als das Dioxyd. Die an den Wänden der Röhre sich absetzenden festen Producte zeigen eine vollständige Uebereinstimmung mit denen, welche man beim Durchleiten der mit Stickstoff verdünnten Dämpfe der Ueberrutheniumsäure durch rothglühende Röhren erhält; sie beweisen, daß dieses höchste Oxyd des Rutheniums, das über 1000° sich bildet, bei Erniedrigung der Temperatur sich wieder zersetzt. Bezüglich der Dissociation des *Rutheniumdioxyds* zeigten Ihre Versuche, daß das Rutheniumdioxyd, obgleich bei höheren Temperaturen erhalten, dennoch durch die Wärme zersetzbar ist und bei Temperaturen über 1000° eine merkbare Dissociation besitzt. Sie haben dies auf dreierlei Weise festgestellt: 1) Durch Erhitzen im Vacuum und Wegnahme der gasförmigen Producte in dem Maße, als sie sich bildeten; 2) Er-

zen des Dioxyds im Vacuum und Messen der auftretenden Spannungen; 3) Erhitzen des Dioxyds in einem Stickstoffstrom. Bei der ersten Versuchsreihe wurden 5 bis 7 g Rutheniumdioxyd 10 Stunden lang über 1000° erhitzt. Die Entwicklung von Sauerstoff ist eine sehr langsame, besonders in den letzten Stunden des Erhitzens; trotzdem konnten bei jedem Versuch circa Decim Sauerstoff aufgesammelt werden. Die in einem Platinröhrchen enthaltene Substanz schien auf den ersten Anblick nicht verändert; bei näherer Betrachtung fand man jedoch unter der Oxydschicht silberweißes, metallisches Ruthenium. Bei der zweiten Versuchsreihe ergab sich, daß ein Druck sich erst über 90° zu erkennen giebt. Die Spannung stieg rasch auf 15 mm und blieb sich, so oft man auch das Gas wieder auspumpte, constant zwischen 17 und 15 mm. Wenn die Temperatur so hoch gesteigert wurde als es die Röhre noch aushielt, wurde eine Spannung von 20 mm beobachtet. Bei beiden Versuchen hatte sich außer einem Gemisch von Dioxyd und dem schwarzen Anflug etwas Ueber-rutheniumsäure gebildet, denn in einem zwischen die Porcellanröhre und die Sprengel'sche Pumpe eingeschalteten Kaliröhrchen färbte sich der Inhalt schwach orangeroth in Folge der Bildung von Kaliumrutheniat. Beim Erhitzen des Rutheniumdioxyds in einem bald langsamen, bald raschen Stickstoffstrom wird es zersetzt. Ein Ring von krystallisirtem Dioxyd und weiterhin eine Schicht des schwarzen Oxyds scheidet sich ab; beim raschen Strom wird auch etwas Ueberrutheniumsäure mitgeführt. Bei allen diesen Versuchen haben Sie kein Anzeichen von einem niederen Oxyd als dem Dioxyd bemerkt; ferner konnten Sie in allen Fällen, in denen sich das Rutheniumdioxyd mit Sauerstoff zusammen bei Temperaturen über 1000° befand, das Auftreten von Ueberrutheniumsäure beobachten, einer Verbindung von solcher Unbeständigkeit, daß ihr Dampf beim Erhitzen über 108° sich unter Explosion zersetzt und die nur dadurch erhalten werden kann, daß man dieselbe plötzlich einer allmählichen Erniedrigung der Temperatur entzieht. Gegen 500° zersetzt sie sich in Sauerstoff und Dioxyd, unterhalb dieser Temperatur in Sauerstoff und eine Verbindung, die mehr Sauerstoff zu enthalten scheint. Die Krystalli-

sation des Rutheniumdioxys ist daher der Verflüchtigung und Bildung der Ueberrutheniumsäure bei höheren Temperaturen zuzuschreiben. Diese Erscheinung ist ganz analog der Bildung des Ozons, des Siliciumsесquichlorids, des Silberoxyds, des Selen- und Fluorwasserstoffs u.s.w. Die Ueberrutheniumsäure ist daher auch denjenigen Verbindungen zuzurechnen, deren Bestehen, weil sie durch die Wärme leicht zersetzbar sind, bei höheren Temperaturen für unmöglich gehalten wurde.

Dieselben¹⁾ haben auch die *Ueberutheniumsäure* eingehender untersucht. Die nach Deville's und Debray's²⁾ Verfahren dargestellte Verbindung kann nicht längere Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden. Die Ursache davon liegt nach Ihnen in einem geringen Wassergehalt der Säure, welcher nach einiger Zeit ihre Zersetzung in ein schwarzes *Peroxyd* herbeiführt, das sich auch aus den Lösungen der Ueberrutheniumsäure durch die Wirkung des Lichtes abscheidet. Durch vollständiges Trocknen der Ueberrutheniumsäure gelingt es in der That, Präparate zu erhalten, welche unveränderlich sind. Die Säure wird zu diesem Zwecke in eine luftleer gemachte Röhre gebracht, welche in der Mitte verengt ist, und außerdem noch geschmolzenes Chlorcalcium enthält. Die Säure sublimirt langsam, und nach einiger Zeit trennt man die beiden Röhren, um die gut getrocknete Substanz zu isoliren. Man unterwirft dann die Säure einer nochmaligen Sublimation im Vacuum. Die zur Aufbewahrung dienenden Röhren oder Gefäße müssen sorgfältig getrocknet und frei von organischen Substanzen sein. Man wäscht sie abwechselnd mit concentrirter Schwefelsäure, destillirtem Wasser, Alkohol und erhitzt sie hierauf zur Rothgluth, während man einen Wasserstoffstrom hindurchleitet. Die Ueberrutheniumsäure schmilzt schon bei 25,5° und verflüssigt sich daher bereits in der Hand; das tieforangeroth gefärbte Liquidum erstarrt nur sehr langsam, selbst in Berührung mit einem Krystalle, wieder und das erstarrte Product behält lange Zeit seinen glasartigen Zustand. Wenn der in den Röhren vorhandene Druck nur 3 bis

¹⁾ Compt. rend. 106, 328. — ²⁾ JB. f. 1875, 233.

4 mm beträgt, so sublimirt sie bei den geringsten Schwankungen der Temperatur von einer Wand zur anderen und bildet grofse, vollkommen durchsichtige, gelbe Krystalle mit orange gelbem Reflex. Bei gewöhnlichem Druck kommt die Säure noch nicht ins Kochen zwischen 100 bis 106°, bei 183 mm Druck findet bei 100,8° rasche Destillation statt, ohne dafs man jedoch Dampfblasen sich bilden sieht; bei 20 mm liegt die Temperatur bei 42°. In zugeschmolzenen Röhren haben Sie bei der Schmelztemperatur der Säure die Erscheinung des Aufkochens beobachtet, als der Druck nur 3 bis 4 mm betrug und der eine Theil der Röhre stark abgekühlt wurde. Bei 0° hat die Säure keine merkbare Tension, auch die sonst beobachteten Spannungen sind verhältnismäfsig schwach, so dafs der normale Atmosphärendruck von 760 mm erst bei einer Temperatur erreicht werden wird, welche höher ist als die, bei welcher sie sich mit Explosion zersetzt. Die *Dampfdichte*, nach der Methode von Dumas unter einem Druck von 106 mm bestimmt, wurde zu 5,77 gefunden, für RuO_4 berechnet sich 5,81. Die *Ueberrutheniumsäure* löst sich langsam in Wasser auf, dem sie eine goldgelbe Farbe verleiht; sie bildet jedoch wahrscheinlich kein Hydrat. Bei der Destillation mit Wasser condensiren sich zwar dendritische Gebilde, welche heller sind, als die wasserfreie Säure, die unter dem Mikroskop jedoch als geschmolzene Tröpfchen erscheinen, zwischen welchen eine dünne Schicht von Wasser eingelagert ist, und die daher als eine wahre Emulsion betrachtet werden müssen. Die Lösung der Ueberrutheniumsäure hält sich auch, wenn sie kein freies Chlor oder Hypochlorite enthält, während einiger Zeit in der Dunkelheit und selbst am diffusen Licht. Bald jedoch fängt sie an, sich zu trüben und scheidet unter Entfärbung der Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag ab. Derselbe ist entweder amorph oder bildet glänzende Schuppen und besteht aus der *Verbindung* $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Erhöhung der Temperatur beschleunigt diese Zersetzung. Erhitzt man in einem Kolben mit langem Hals, so dafs die Dämpfe wieder zurück fliefsen können, so erhält man bei 100° in einigen Minuten glänzende, weniger tiefschwarze Schuppen, welche etwas weniger Sauerstoff enthalten und der

Zusammensetzung $\text{Ru}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Dieselbe Verbindung erhält man auch beim Erhitzen des Körpers $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im trockenen Vacuum unterhalb 360° ; Wasser und Sauerstoff geht fort, und die Entwicklung des Gases hört auf, wenn die Zusammensetzung Ru_4O_7 erreicht ist. Bei 440° verliert dieses Oxyd aufs Neue Sauerstoff und verwandelt sich in das blauviolette amorphe *Dioxyd*. Die Ueberrutheniumsäure läßt sich bis auf 106° ohne Veränderung erhitzen, sowie jedoch die Temperatur auf 107° steigt, findet plötzliche Zersetzung unter Flammenbildung statt und zugleich bedecken sich die Wände der Röhre mit einem schwarzen, pulverigen Oxyd, in welches die ganze Masse sich verwandelt. Die Zusammensetzung desselben entspricht dem Dioxyd. Eine derartige explosive Zersetzung hatten schon Deville und Debray (l. c.) beobachtet, als Sie die Ueberrutheniumsäure zu destilliren versuchten. Die Explosion trat in diesem Falle bei 108° ein. — Eine dritte Mittheilung von Ihnen¹⁾ ist den *Salzen der Rutheniumsäure und Heptarutheniumsäure* gewidmet, worin Sie die Analogie zwischen der *Rutheniumsäure* und der *Mangansäure*, der *Heptarutheniumsäure* und der *Uebermangansäure* noch mehr vervollständigten als es bisher der Fall war. Ruthenium wird bekanntlich von einer schmelzenden Mischung aus Salpeter und Kalihydrat angegriffen unter Bildung einer mit orangegelber Farbe in Wasser löslichen Verbindung. Ein krystallisirtes Salz einer Säure des Rutheniums wurde zuerst von Deville und Debray²⁾ erhalten, als Diese durch die concentrirte Lösung des Kaliumrutheniats einen Chlorstrom hindurchleiteten; es schieden sich kleine, schwarze Krystalle aus, welche das Kaliumsalz einer neuen Säure, die *Heptarutheniumsäure*, entsprechend der Uebermangansäure, enthielten. Zur Darstellung des *Kaliumheptarutheniats*, $\text{KRuO}_4 = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Ru}_2\text{O}_7$, trägt man in eine 60° warme Lösung von 60 g Kalihydrat in 250 g Wasser, in kleinen Portionen 50 g Ueberrutheniumsäure ein; es entwickelt sich sofort Sauerstoff und die Flüssigkeit färbt sich tiefgrün, fast schwarz. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat und alle Ueberrutheniumsäure

¹⁾ Compt. rend. 106, 1494. — ²⁾ JB. f. 1876, 302.

säure verschwunden ist, läßt man in einer verschlossenen Flasche langsam erkalten und findet dann, nach Abgießen der orangerothen Flüssigkeit, die Wände des Gefäßes mit voluminösen Drusen oder isolirten Krystallen des Heptarutheniats ausgekleidet. Es ist ein schwarzes, undurchsichtiges Salz, dessen Flächen das Licht wie Metall reflectiren, bestehend aus quadratischen Octaëdern; $a : b = 1,1554 : 1$. Ihre Zusammensetzung entspricht vollständig der mittelst Chlor erhaltenen Verbindung; bei 440° erleiden sie eine Zersetzung, es entweicht Sauerstoff und es bildet sich entweder ein Gemenge von Kaliumrutheniat mit Rutheniumdioxyd oder die Verbindung eines niederen Oxyds mit Kali. Trockenes Chlor wirkt in der Kälte auf das Heptarutheniat; es bildet sich Chlorkalium und es sublimirt Rutheniumtetroxyd. Das *Kaliumrutheniat*, $K_2RuO_4 = K_2O \cdot RuO_3$, findet sich in der dunkelorange-rothen Mutterlauge des heptaruthensauren Salzes. Verdampft man dieselbe im Vacuum, so scheidet sich dasselbe krystallisirt ab. Man kann übrigens das Rutheniat allein erhalten, wenn man eine verdünnte Kalilösung (70 g KOH, 500 g H_2O und 50 g RuO_4) anwendet und die Flüssigkeit so lange bei 60° erhält, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat. Die Krystalle, ebenso wie die Flüssigkeit, aus der sie sich abgeschieden haben, verändern sich rasch an der Luft, auch nach dem Trocknen zieht das Salz mit Begierde Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft an. Es sind rhombische Prismen von 1 bis 2 cm Länge und schwarzem Metallglanz mit grünem Reflex; in dünner Schicht sind sie mit rother Farbe durchsichtig, $a : b : c = 0,7935 : 1 : 1,1973$. Die Krystalle enthalten noch 1 Mol. Wasser, das sie erst bei 200° verlieren; bei 440° erleiden sie im Vacuum keine Veränderung. Das ruthensaure Kali ist in Wasser sehr löslich, beim Verdünnen oder auf Zusatz verdünnter Säuren erleidet es ähnliche Veränderungen wie das Chamäleon minerale. Mit einem Ueberschusse von Wasser verdünnt, nimmt die tieforangerothe Lösung des Rutheniats nach und nach die dunkelgrüne Farbe der Heptarutheniatlösung an, und an den Wänden setzt sich *schwarzes Oxyd*, Ru_2O_3 , ab. Dieselbe Zersetzung, nur noch rascher, erleidet das Salz bei der Einwirkung der Kohlensäure, verdünnter Säuren, des Chlors oder

Broms. Sind die Lösungen concentrirt, so scheidet sich das Heptarutheniat krystallinisch ab, das sich nun seinerseits zersetzt, um den schwarzen Niederschlag des Dirutheniumpentoxys zu geben oder Ueberruthensäure zu entwickeln. Concentrirte Salzsäure fällt das Heptarutheniat, gemischt mit Pentoxyd, aber der Niederschlag löst sich in der überschüssigen Säure unter Entwicklung von Chlor. Umgekehrt verwandelt sich das Heptarutheniat in Rutheniat bei Gegenwart von überschüssigem Alkali. Die grüne Lösung nimmt auf Zusatz von Kalihydrat nach und nach die charakteristische Orangefarbe des Rutheniats an, indem sich Sauerstoff entwickelt. Dieselben Farbenänderungen treten auch ein, wenn man nach der Methode von Claus ¹⁾ das Metall mit einer Mischung von Salpeter und Kali zusammenschmilzt. *Natriumheptarutheniat*, $\text{NaRuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bildet sich bei der Einwirkung von Natronhydrat auf Ueberrutheniumsäure in kleinen, schwarzen, in Wasser löslichen Krystallen. Das daraus zu erhaltende Rutheniat ist derart löslich, daß eine Trennung von dem überschüssigen Alkali nicht möglich ist. *Baryumrutheniat*, $\text{BaRuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Auch Baryt löst die Ueberrutheniumsäure unter Zersetzung, die Flüssigkeit zeigt zuerst die charakteristische grüne Farbe der Heptarutheniate, zugleich bildet sich ein schwarzer, gallertartiger Niederschlag, und Sauerstoff entwickelt sich. Nach einigen Augenblicken verwandelt sich der gallertartige, in einen schön zinnoberrothen, krystallinischen Niederschlag des Rutheniats. Denselben Niederschlag erhält man auch beim Versetzen der Lösung von ruthensaurem Kali mit Chlorbaryum. Mit Chlorstrontium entsteht analog ein lebhaft glänzendrother Niederschlag des *Strontiumrutheniats*. Mit Kalk und Magnesia sind die Niederschläge schwarz, Silbernitrat giebt einen schwarzen, amorph, vollständig unlöslichen Niederschlag von *Silberrutheniat*. Während man ohne Schwierigkeit durch Fälln die verschiedenen unlöslichen Rutheniate darstellen kann, lassen sich die Heptarutheniate nicht auf dieselbe Weise bereiten. Mischt man die Lösung eines Heptarutheniats mit Silbernitrat, so erhält man

¹⁾ JB. f. 1859, 259.

einen schwarzen Niederschlag des Rutheniats und in der Lösung befindet sich Ueberrutheniumsäure. Trotz der auffallenden Analogie in dem Verhalten und der Zusammensetzung der Rutheniate und Heptarutheniate mit den Manganaten und Permanganaten haben Sie doch keinen Isomorphismus nachweisen können, denn das Kaliumrutheniat ist wasserhaltig, das Kaliummanganat wie das Sulfat wasserfrei.

A. Joly ¹⁾ machte Mittheilungen über Verbindungen, welche die *Rutheniumchloride* mit *Stickoxyd* eingehen. Bei der Verarbeitung einer größeren Menge von unreinem Metall in das Chlorkaliumdoppelsalz des Rutheniumtetrachlorids erhielt Er Verbindungen, welche außer Ruthenium, Chlor und Kalium auch noch Stickstoff und Sauerstoff enthielten. Durch wiederholte Krystallisationen gelang es Ihm, eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{RuCl}_3(\text{NO}) \cdot 2\text{KCl}$ zu erhalten. Das braune *Rutheniums Sesquichlorid*, RuCl_3 , durch Erhitzen der Ueberrutheniumsäure mit überschüssiger Salzsäure zu erhalten, wandelt sich bei Gegenwart von flüssiger untersalpetriger Säure in ein roth-violettes, unkrystallisirbares Liquidum um, welches mit Chloralkalien das obige Salz erzeugt. Die Reaction findet nicht in der Kälte statt, sie tritt erst ein, wenn man die Temperatur erhöht. Es genügt übrigens, das Sesquichlorid in einem Strome von Stickoxyd zu erhitzen, um die Reaction herbei zu führen. Erhitzt man Ruthenium mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt im Chlorstrome, so erhält man nur Rutheniums sesquichlorid; um die rothen Salze von Claus ²⁾ zu erhalten, muß man das durch Schmelzen von Ruthenium mit Salpeter gewonnene Product in Salzsäure lösen. Zur regelmäßigen Darstellung der *stickoxydhaltigen Chlorsalze des Rutheniums* setzt man zu der passend verdünnten und gelinde erwärmten Lösung des Sesquichlorids in Salzsäure Kaliumnitrit in kleinen Portionen, bis die Flüssigkeit eine Himbeerfarbe angenommen hat, worauf sich dann nach dem Concentriren das *Kaliumsalz* in schwarzen, in dünnen Schichten durchsichtigen Krystallen, welche sich vom

¹⁾ Compt. rend. 107, 994. — ²⁾ JB. f. 1859, 258 ff.

rhombischen Prisma ableiten, absetzt. Das entsprechende *Natriumsalz* ist viel löslicher und verlangt daher häufigere Krystallisationen. Um das *Ammoniumsalz* darzustellen, setzt man dem Natriumsalz Ammoniak zu. Die von Claus als *Chlorrutheniate* beschriebenen Körper sind, wie beim Rhodium, nicht nach der Formel $\text{RCl}_3 \cdot 2\text{MCl}$ zusammengesetzt; solche Körper sind bis jetzt unbekannt. Als *Rutheniumdioxydhydrat* hatte Claus eine Verbindung beschrieben, welche Er durch Füllen der rothen Salze mit Alkali erhielt, und welche beim Lösen in Salzsäure wieder diese rothen Salze liefert, daher nothwendig stickoxydhaltig sein mußte, wie dies auch darauf bezügliche Untersuchungen zeigten. Er ist ferner der Ansicht, daß das von Claus angenommene *Atomgewicht des Rutheniums* $\text{Ru} = 103,5$ auf 101,5 reducirt werden müsse; wenigstens stimmten seine zahlreichen Analysen des Kalium-, Ammonium- und Natriumdoppelsalzes, sowie auch die Dampfdichte der Ueberrutheniumsäure am besten mit dieser Annahme überein.

Organische Chemie.

Allgemeines.

O. Widman ¹⁾ machte Vorschläge zur *Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne* enthalten. Wegen der verwirrten Nomenclatur in der aromatischen Reihe, und noch mehr in der Alkaloidreihe, besonders hinsichtlich der Verbindungen, welche mehrere Stickstoffatome resp. Sauerstoffatome und Schwefelatome in einem Kerne enthalten, schlägt Widman vor, eine neue, auf festen Principien gebaute Nomenclatur einzuführen, welche auch dem Bedürfnis der Zukunft entspricht. Die Principien der neuen Nomenclatur sind folgende: a) Die Namen beziehen sich nicht auf die erste Darstellungsweise, sondern auf die Constitution: b) Die Namen werden so gebildet, daß die Constitution daraus ohne Weiteres gefolgert werden kann; c) Analogie in der Constitution muß sich durch Analogie in der Namensbildung kundgeben; d) In der Namensgebung hat man sich an bestehende Verhältnisse so nahe wie möglich anzuschließen; e) die Namen müssen so kurz sein, als es ohne Vernachlässigung der obigen Sätze möglich ist. — Was die Chinoxalinreihe ²⁾ betrifft, so ist der Name „Chinoxalin“ selbst wegen seiner Aehnlichkeit mit „Glyoxalin“ nicht glücklich gewählt; das Chinoxalin ist aber mit „Pyrazin“ oder „Aldin“ nahe verwandt, Witt ³⁾ bezeichnete daher alle Chinoxaline als *Azine*. Widman schlägt vor, einen Schritt weiter zu gehen und diese Verbindungen „*Piazine*“ zu benennen, sowie als „*Azin*“ jede Verbindung zu bezeichnen, welche einen

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 185. — ²⁾ JB. f. 1887, 1056. — ³⁾ JB. f. 1886, 1120.

sechsgliedrigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von neun Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält; nach der Anzahl der Stickstoffatome im Kern unterscheidet man dann „*Monazine*“, „*Diazine*“, „*Triazine*“ u. s. w.; demnach sind Pyridin, Chinolin u. s. w. *Monazine*. Die *Diazine* zerfallen in drei Classen; je nachdem die Stickstoffatome zu einander in Para-, Meta- oder Orthostellung stehen, werden sie „*Piazine*“, „*Miazine*“ oder „*Oiazine*“ bezeichnet. Die von diesen Muttersubstanzen abgeleiteten Verbindungen, welche einen mit dem Stickstoffkern verbundenen Benzolkern enthalten, werden mit der Vorsilbe „*Phen*“ bezeichnet, z. B. *Phenpiazin* (früher *Chinoxalin*), *Phenmiazin* (Weddige's Chinazolin) *α-Phenoziazin* (*Cinnolin*); wenn die beiden Stickstoffatome des Phenoiazins in der *β*-Stellung der Naphthalinreihe stehen, wird *β-Phenoziazin* gesagt. Mit den angeführten Bezeichnungen läßt sich auch leicht ausdrücken, in welchem Kerne sich Substituenten befinden, z. B. bei *Bromphendioxypiazin*.

$C_{10}H_3Br-N=C(OH)-C(OH)-N$, und dasselbe System läßt sich noch weiter durchführen, z. B. für $C_{10}H_5-C_2N_2H_7$, Naphtopiazin, $C_{14}H_5-C_2N_2H_7$, Anthrapiazin u. s. w. Der complicirtere stickstoffhaltige Kern muß zuerst genannt werden: Anthraphenpiazin, $C_{14}H_5-N_2-C_6H_4$, ist demnach ein Anthracenderivat, Phenanthropiazin, $C_{14}H_{10}-C_2N_2H_7$, ist ein Phenanthrenderivat. Man hat nach den verschiedenen Weisen, in welchen der Diazinkern in einen Naphthalin- oder Anthracenkern eingreift, zwischen *α*- und *β*-Naphto- oder Anthrapiazinen zu unterscheiden. Von einfachen *Triazinen* existiren drei isomere Formen: symmetrisch (*s*), unsymmetrisch (*a*) und benachbart (*v*); von den Phentriazinen sind zwei Formen, *α*- und *β*- möglich. — Für die einen fünfgliederigen Stickstoffkern enthaltenden Verbindungen wird die Benennung „*Azol*“ gewählt. Ein *Azol* ist jede Verbindung, welche einen fünfgliederigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von sieben Bindungen zusammengehaltenen Kern aufweist; demnach ist *Azol* selbst mit *Pyrrol* identisch; *Phenazol* ist *Indol*. Auch hier hat man *Diazole*, *Triazole* und *Tetrazole* zu unterscheiden; bei den *Diazolen* ferner, wenn die zweiwerthige Gruppe stets als NH zugegen ist, *Oiazole* und *Miazole* zu unterscheiden;

Knorr's Pyrazolverbindungen sind Diazole. Von den Phenyl-derivaten sind *Phenoiazole* und *Phenmiazole* zu unterscheiden; die ersten sind von E. Fischer und Tafel als Indazole und Lindazole beschrieben und werden jetzt Phenoiazol und Phenisoiazol genannt. — Von Triazolen und Tetrazolen sind resp. vier und zwei möglich. Ein Triazolkern findet sich in mehreren Verbindungen¹⁾. Auch wenn außer Stickstoff noch Sauerstoff oder Schwefel in dem Kern enthalten ist, läßt sich dasselbe System anwenden; ein *Azoxin* ist eine solche Verbindung, welche einen sechsgliedrigen, aus einem Stickstoff-, einem Sauerstoff- und vier Kohlenstoffatomen bestehenden, von acht Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält; entsprechende Schwefelverbindungen werden *Azthine* bezeichnet; man unterscheidet analog, wie oben erwähnt, *Pasoxine*, *Masoxine* und *Oasoxine*; entsprechende fünfgliedrige Kerne werden *Azorole* und *Azthiole* (oder *Azthionole*) genannt; hier hat man *Masozole* und *Oasozole* zu unterscheiden. Widman macht schliesslich einige Bemerkungen zur Nomenclatur der *Oxyderivate* der fraglichen Verbindungen; gewöhnlich unterscheidet man drei Classen von Oxyverbindungen; a) solche, die wirkliche Hydroxylderivate sind; b) solche, die CO-Gruppen mit Kohlenstoffatomen verbunden enthalten, und c) solche, die CO-Gruppen mit einer oder zwei OH-Gruppen enthalten; die zwei ersten Classen werden *Oxy-* und *Ketoverbindungen* genannt. Für das dritte wendet man bald die Benennung Oxy-, bald Keto- an; um allen Schwierigkeiten zu entgehen, schlägt Widman vor, in diesem Falle die Bezeichnung *Acigruppe* zu wählen, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4\text{--N=C(OH)--C(OH)=N}$, *Phendioxypiazin*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--NH--CO--CO--NH}$, *Phendincipiazin*.

Victor Meyer²⁾ bemerkt in einem Aufsatz über *Thiophene und aromatische Verbindungen*, daß man, nachdem das *Thiophen* von Ihm und das *Pentathiophen* von Krekeler entdeckt worden seien, nicht mehr die aromatischen Verbindungen als solche,

¹⁾ JB. f. 1885, 1093. — ²⁾ Naturwiss. Rundschau 3, 17, 1888; Chem. Centr. 1888, 142 (Ausz.).

welche einen geschlossenen Kohlenstoffring von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, in zutreffender Weise definiren könne; diese Definition steht und fällt mit den gegenwärtigen theoretischen Ansichten. Daher ist es richtiger, den Unterschied zwischen fetten und aromatischen Verbindungen auf das chemische Verhalten zu gründen; als aromatische Stammverbindungen werden dann diejenigen bezeichnet, welche die vier bekannten Benzolreactionen zeigen, indem sie durch Salpetersäure nitriert, durch Schwefelsäure sulfonirt, durch Brom unter Bildung unbeständiger Additionsproducte in höchst beständige Substitutionsproducte und durch organische Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Ketone umgewandelt werden; Thiophen zeigt diese Reactionen, die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zeigen sie aber nicht.

F. Krantz¹⁾ theilte *krystallographische Untersuchungen* von *Nitrolaminbasen* und verwandten Körpern mit. — *Amylennitrosol*, $C_5H_{10}N_2O_4$, Schmelzpunkt 96 bis 97°, ist monoklinisch; 0,97700:1:1,4485; $ac = 83^\circ 32'$. — *Amylennitrolanilin*, $C_{11}H_{16}N_2O$, Schmelzpunkt 140 bis 141°, ist rhombisch; 0,79758:1:0,72956. — *Amylennitrolunilinchlorhydrat*, $C_{11}H_{16}N_2O \cdot HCl$, ist monoklin; 1,5685:1:0,73562; $ac = 46^\circ 12'$. — *Amylennitrolanilinnitrosit*, $C_{11}H_{15}N_3O$, Schmelzpunkt 127 bis 128°, ist rhombisch; 0,88781:1:0,68322. — *Amylennitrol-p-toluidin*, $C_{12}H_{15}N_2O$, vom Schmelzpunkt 111 bis 112°, ist monoklin; 1,8942:1:2,4290; $ac = 47^\circ 19'$; das *Chlorhydrat* dieser Verbindung gleichfalls; 0,58911:1:0,35227; $ac = 63^\circ 11'$; das *Nitrosoderivat* derselben Verbindung, $C_{12}H_{17}N_3O_2$, vom Schmelzpunkt 147 bis 148°, dagegen rhombisch; 0,96746:1:0,68472. — Das *Chlorhydrat des Amylennitrol-o-toluidins* ist monoklinisch; 1,0891:1:1,6546; $ac = 71^\circ 54'$; ebenso das *Nitrosoderivat* derselben Verbindung, vom Schmelzpunkt 149 bis 150°; 0,66468:1:0,59856; $ac = 51^\circ 24'$. — *Amylennitrolpiperidin*, $C_{10}H_{20}N_2O$, Schmelzpunkt 95 bis 96°, ist triklinisch; 0,68807:1:1,0472; $ac = 110^\circ 49' 20''$; $bc = 134^\circ 1' 20''$; $ab = 71^\circ 37' 40''$. — Das monokline *Terpinennitrolmethylamin*, $C_{10}H_{15}(NOH)(NHCH_3)$, schmilzt bei 141°; 0,88188:1:0,42918; $ac = 70^\circ 55'$. — *Terpinen-*

¹⁾ Zeitschr. f. Kryst. 14, 456.

nitroläthylamin, vom Schmelzpunkt 130 bis 131°, ist monoklin; $1.0618 : 1 : 0.44658$; $ac = 71^\circ 49'$. — Auch *Terpinennitrolamylamin*, Schmelzpunkt 118 bis 119° ($a:c = 1:0.43796$; $ac = 73^\circ 54'$), sowie *Terpinennitrolpiperidin*, $C_{10}H_{16}NONC_5H_{10}$, Schmelzpunkt 153 bis 154° ($1.1323 : 1 : 1.934$; $ac = 64^\circ 45.5'$) sind monoklin.

L. Duparc¹⁾ untersuchte die *Krystallformen einiger organischen Verbindungen*. — *Methylacetanilid*, $C_6H_5N(CH_3, C_2H_5O)$, krystallisirt rhombisch, $a:b:c = 2.530:1:2.149$; *Acetyldiphenylamin*, $(C_6H_5)_2N(C_2H_5O)$, ebenfalls rhombisch, $a:b:c = 1.277:1:2.7917$; *Propylacetanilid*, $C_6H_5N(C_3H_7)(C_2H_5O)$, monoklinisch, $a:b:c = 1.32641:1:?$, $ac = 101^\circ 56'$; *Naphtalsäure - Äthyläther*, $C_{10}H_6(CO_2.C_2H_5)_2$, monoklinisch, $1.05744:1:3.07675$, $ac = 90^\circ$; *Methylphthalimidin*, $C_6H_4-C=N(CH_3)-O-CH_3$, monoklinisch, $1.07441:1:?$, $ac = 114^\circ 40'$; *Allylchinolinjodid*, $C_9H_7N(C_3H_5)J$, monoklin, $2.2653:1:?$, $ac = 114^\circ 37'$; *Äthylchlorphthalssäure - Äthyläther*, $C_{12}H_{12}O_4Cl_3$, monoklin, $0.77807:1:1.02905$, $ac = 96^\circ 5'$; endlich δ -*Dichlornaphtalintetrachlorid*, $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$, triklinisch, $0.88072:1:1.12164$; $bc = 93^\circ 15'$, $ac = 115^\circ 2'$, $ab = 119^\circ 20'$.

A. Fock²⁾ hat *krystallographisch-chemische Untersuchungen* veröffentlicht. *Tertiäres m-Mononitrobenzylamin*, $(C_6H_4NO_2CH_2)_3N$, Schmelzpunkt 162°, monoklinisch; $a:b:c = 0.9056:1:1.0077$, $ac = 68^\circ 30'$; Auslöschungsrichtung auf der Symmetrieebene 5 bis 6° gegen die Verticalaxe im stumpfen Winkel ac geneigt. — *Pentamethylamin*, $C_6(CH_3)_5NH_2$, Schmelzpunkt 151 bis 152°, monoklinisch; $a:b:c = 0.8869:1:1.1012$, $ac = 84^\circ 22'$; vielleicht krystallisirt die Verbindung triklinisch, die optische Untersuchung ist aber nicht ausführbar. Die Formen sind den rhombischen des Benzols nahe verwandt. — *Cyanurchlorid*, $C_3N_3Cl_3$, Schmelzpunkt 146°, monoklinisch, $a:b:c = 1.0176:1:1.5010$, $ac = 83^\circ 50'$; die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene; erste Mittellinie nur wenig zur Normalen der Fläche (101) geneigt, $2E = 28^\circ 0'$. — *Isodimethylcyanursäure*, $C_3N_3O_3H(CH_3)_2$, Schmelzpunkt 222°, monoklinisch; die Axenelemente sind nicht bestimmbar; die optische Axenebene fällt mit der Symmetrieebene

¹⁾ Arch. phys. nat. [3] 20, 410. — ²⁾ Zeitschr. f. Kryst. 14, 49.

zusammen; erste Mittellinie ist fast senkrecht zur Basiseheinbarer Axenwinkel circa 80° . — *Isodiäthylcyanursäure*, $C_3N_3O_4H(C_2H_5)_2$, Schmelzpunkt 173° , hexagonal, rhomboëdrisch-tetartoëdrisch; $a:c = 1:0.8675$; die optische Untersuchung ist nicht durchführbar. — *Normales Trimethylcyanurat*, $C_3N_3(OCH_3)_3$, Schmelzpunkt 135° , rhombisch, dem hexagonalen System nahe-stehend (Prismenwinkel 59.5 bis 60.5°); die Axenebene mit (010), die erste Mittellinie mit der Axe c zusammenfallend; der Axenwinkel ist sehr klein, $2E = 14^\circ 45'$. Die Formen dieser Ver-bindungen stimmen mit denen des hexagonalen Trimethylsulfo-cyanurats annähernd überein. Fock schließt daraus, daß der Sulfoverbindung die Constitution des normalen Cyanursäureäthers zukommt und daß Schwefel und Sauerstoff in organischen Ver-bindungen einander isomorph vertreten können. — *Trimethyl-isocyanurat*, $C_3O_3N_3(CH_3)_3$, Schmelzpunkt 176° , monoklinisch; $a:b:c = 1.1606:1:0.6092$; $ac = 69^\circ 34'$; die optische Unter-suchung liefs sich nicht durchführen. — *Isotriäthylcyanurat*, $C_3N_3O_3(C_2H_5)_3$, rhombisch; $a:b:c = 0.9719:1:0.9325$; die optische Axenebene mit (001), die erste Mittellinie mit Axe b zusammen-fallend, $2E = \text{circa } 60^\circ$. — *Normales Trimethylsulfocyanurat*, $C_3N_3(SCH_3)_3$, Schmelzpunkt 189° , hexagonal; da nur (0001) und (10 $\bar{1}$ 0) beobachtet wurden, waren die Axenelemente nicht bestimm-bar. — *Bromwasserstoffsäures Glycosamin*, $C_6H_{13}NO_5 \cdot HBr$, mono-klin; $a:b:c = 1.5889:1:0.7786$; $ac = 85^\circ 30'$; isomorph mit der Chlorwasserstoffverbindung; optische Axenebene steht senk-recht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie fällt in diese und ist nur wenig gegen die normale zu (100) geneigt. — *Benzenyl-amidoxim*, $C_6H_5-C(NO)(NH_2)$, Schmelzpunkt 79 bis 80° , mono-klinisch; $a:b:c = 2.5023:1:1.0774$; $ac = 89^\circ 36'$; die optische Axenebene fällt mit der Symmetrieebene zusammen. — *Benzenyl-amidoximbenzyläther*, $C_6H_5C(NOCH_2C_6H_5)(NH_2)$, monoklinisch; $a:b:c = 0.8546:1:0.2620$, $ac = 82^\circ 19'$. Die optische Unter-suchung war undurchführbar. — *Kreosolcarbonsäure-Methyläther*, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OH)(COOCH_3)$, vom Schmelzpunkt 92° , ist rhom-bisch; $a:b:c = 0.5285:1:0.7334$; die optische Untersuchung war undurchführbar. — *p-Xylorcin*, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, $1:4:3:5$.

quadratisch; $a : c = 1 : 1,6302$. Die Messungen ließen sich nur annähernd durchführen. — *m-Xylorcin*, $C_8H_2(CH_3)_2(OH)_2$, 1:3:4:6, Schmelzpunkt 125° , monoklin; $a : b : c = 1,7237 : 1 : ?$, $ac = 38^\circ 21'$; nur Basis und Prisma wurden beobachtet. — *Pyrrylmethylpinakon*, $C_{12}H_{17}N_2O_2 \cdot 2H_2O$, Schmelzpunkt 98° , monoklinisch; $a : b : c = 0,5029 : 1 : 0,3984$, $ac = 64^\circ 44'$. Die optische Untersuchung war nicht durchführbar.

B. Hecht¹⁾ hat *krystallographisch-optische Untersuchungen* einiger künstlich dargestellter Substanzen ausgeführt. — *Essigsaures Benzylamidin*, $[C_6H_5-C(NH_2)(NH)]C_2H_4O_2 \cdot H_2O$, krystallisiert monoklinisch; $1,009 : 1 : ?$, $ac = 120^\circ 13'$. — *Salpetrigsaures Benzenylamidin*, $C_6H_5C(NH_2, NH) \cdot HNO_2 \cdot H_2O$, monoklinisch oder rhombisch; $3,467 : 1 : 3,425$, $ac = 94^\circ 32'$. — *Saures oxalsaures Aethoxyläthylamin*, $N[OC_2H_5, C_4H_9, H_3] \cdot C_2H_4O_4$, Schmelzpunkt 112° , triklinisch; $0,668 : 1 : 0,313$, $bc = 109^\circ 51'$, $ac = 114^\circ 31'$, $ab = 77^\circ 27'$. — *Dipropylcarbinolaminplatinchlorid*, $[(C_3H_7)_2CHNH_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, monoklinisch; $1,824 : 1 : 1,993$, $ac = 105^\circ 54'$. — β -*Methylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5-C(NO, OCH_3)$, Schmelzpunkt $100,5^\circ$, tesseral, paralleltächtig hemiëdrisch. — β -*Dibenzhydroxamsäure-Methyläther*, $[C_6H_5C(NO-COC_6H_5, OCH_3)]$, Schmelzpunkt $55,3^\circ$, triklinisch; $1,6108 : 1 : 0,7226$, $bc = 115^\circ 24'$, $ac = 112^\circ 41'$, $ab = 76^\circ 10'$. — β -*Dibenzhydroxamsäure-Propyläther*, Schmelzpunkt $50,3^\circ$, triklinisch; $1,9767 : 1 : 0,7758$, $bc = 90^\circ 52'$, $ac = 98^\circ 8'$, $ab = 84^\circ 33'$. — α -*Propylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5C(NO, OC_3H_7)$, Schmelzpunkt $33,3^\circ$, monoklinisch; $2,090 : 1 : 2,133$. — β -*Propylbenzhydroxamsäure*, Schmelzpunkt $47,5$ bis 48° , triklinisch. — *Di-m-toluyldydroxamsäure*, $C_6H_4(CH_3)_2C[NO-CO-C_6H_4(CH_3)_2, OH]$, Schmelzpunkt $95,5$ bis $95,7^\circ$, monoklinisch; $0,8201 : 1,3871$, $ac = 108^\circ 45'$. — *Mono-m-toluyldhydroxamsäure*, Schmelzpunkt 119 bis 120° , rhombisch, $0,5381 : 10,2908$.

J. Bechold²⁾ untersuchte verschiedene *organische Körper krystallographisch*. *Diphenylacetylamin*, $(C_6H_5)_2N(C_2H_5O)$, kry-

¹⁾ Zeitschr. f. Kryst. 14, 324. — ²⁾ Dasselbat, S. 447; Chem. Centr. 1888, 1257 (Ausz.).

stallisirt rhombisch, $0,7836 : 1 : 2,1943$. — *Dinitro-m-xylopsulfosaures Blei*, $\{[C_6H-CH_3-(NO_2)_2-SO_3-CH_3]_2Pb\}_2 \cdot 9 H_2O$, ebenfalls rhombisch, $0,61214 : 1 : 1,76458$. — *Dinitro-m-xylopsulfosaures Kupfer* krystallisirt monoklinisch mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, *ac* annähernd gleich 114° . — *Mononitro-m-xylopsulfosaures Kupfer*, $(C_6H_2-CH_3NO_2SO_3-CH_3)_2Cu \cdot 6 H_2O$, ist monoklin; $3,83900 : 1 : 1,78851$, *ac* = $109^\circ 9'$. — Von den Salzen der *Mononitro-m-xylopsulfosaure* von der allgemeinen Formel $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3R$ oder $[C_6H_2(CH_3)_2NO_2-SO_3]_2R$, mit wechselndem Wassergehalt enthält das *Kaliumsalz* $\frac{1}{2} H_2O$ und ist wahrscheinlich rhombisch, das *Natriumsalz* $1 H_2O$ und ist wahrscheinlich monoklinisch; das *Calciumsalz* ist krystallographisch nicht bestimmbar; das *Baryumsalz* wahrscheinlich rhombisch; das *Zinksalz* enthält $5\frac{1}{2} H_2O$ und ist monoklin; $3,04600 : 1 : 1,54418$, *ac* = $102^\circ 27'$; das *Kupfersalz* ist rhombisch, $0,45128 : 1 : 0,36306$, mit $2 H_2O$, das *Silbersalz* vermuthlich rhombisch mit $\frac{1}{2} H_2O$; das *Bleisalz* vermuthlich rhombisch. Das *Natriumsalz* zeigte die von Lehmann beschriebenen Bewegungserscheinungen, die der Krystallbildung vorausgehen, sehr gut.

L. Münzing¹⁾ theilte *krystallographische Notizen* mit. — *Imidosulfosaures Ammonium*, $H-N=(SO_3NH_4)_2$, ist monoklin: $a:b:c = 1,6443 : 1 : 0,9672$, *ac* = $87^\circ 15'$; *imidosulfosaures Kalium*, $H-N=(SO_3K)_2$, gleichfalls monoklinisch, $a:b:c = 1,6555 : 1 : 0,9573$, *ac* = $86^\circ 31'$, isomorph mit dem Ammoniumsalz. — *Azoopimphenylhydrazid* (*Amidohemipimphenylhydrazid*), $(C_{11}H_9O)_2 = C_{11}H_9 \equiv [-CO-N(C_6H_5)-N=\dot{C}-NH]$, ist quadratisch; *ac* = $1 : 0,5947$. — *Saures chromsaures Natron*, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$, erscheint monoklin. $a:b:c = 0,5789 : 1 : 1,1764$, *ac* = $85^\circ 11'$. Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene und circa 5° gegen *c* im stumpfen Winkel *ac* geneigt; die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene; $2E = 83^\circ 0'$; $2V = 74^\circ 24'$.

J. Kablukow²⁾ zeigte in einer Abhandlung über die Gesetzmäßigkeit, nach der die *Atomanlagerung bei den directen Additionen*

¹⁾ Zeitschr. f. Kryst. 14, 62; Chem. Centr. 1898, 540 (Ausz.). — ²⁾ Ber (Ausz.) 1898, 179.

actionen vor sich geht, daß die zuerst von Markownikow¹⁾ festgestellte Gesetzmäßigkeit, nach welcher, bei der Verbindung der Elemente der Halogenwasserstoffsäuren mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, das Halogen sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert, sich aus den thermodynamischen Daten erklären läßt. Die *Bildungswärme* der tertiären Alkohole und deren Haloidhydrine ist größer als die der primären und secundären; das Halogen lagert sich also an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom, weil dabei größere Wärmeentwicklung stattfindet, als wenn die Anlagerung an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom eintreten würde. — Aus Propylen und unterchloriger Säure entstehen bei Addition beide isomere Propylenchlorhydrine gleichzeitig, weil der Unterschied in ihren Bildungswärmen sehr gering ist. Für den Additionsverlauf der unterchlorigen Säure zu ungesättigten Verbindungen läßt sich noch eine Gesetzmäßigkeit nachweisen; dagegen gilt für die Anlagerung der Elemente der Haloidwasserstoffsäuren an die organischen Körper dasselbe Gesetz wie das für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe geltende.

A. Haller²⁾ theilte Untersuchungen mit über den Einfluss der negativen Radicale auf die Functionen einiger Gruppen. Seine Bemerkungen sind durch V. Meyer's früher erwähnte Abhandlung³⁾ veranlaßt, indem Er das Programm für Seine seit einigen Jahren fortgesetzten Arbeiten in dieser Richtung entwickelt. Die von Haller früher gefundene Gesetzmäßigkeit⁴⁾, wonach die Einführung des Cyanradicals in die CH_2 -Gruppe, welche sich zwischen zwei Carboxylgruppen oder zwischen CO und Carboxyl befindet, dem Molekül saure Eigenschaften ertheilt, ist auch für solche Körper zutreffend, die eine Methylengruppe enthalten, welche Wasserstoff gegen das Natrium des Natriumalkoholats austauschen vermag. In dem *Cyanacetophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_2\text{CN}$ ⁵⁾, läßt der Wasserstoff der zwischen Carbonat und Cyan gebundenen Methylengruppe sich durch Metall ersetzen; ebenso läßt sich im

¹⁾ Vgl. die JB. f. 1881, 657 citirte Abhandlung. — ²⁾ Bull. soc. chim. [49, 31. — ³⁾ Vgl. JB. f. 1887, 620 und 621. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 1601. — Dasselbst, S. 1433.

Cyanessigester der Wasserstoff der zwischen CN und $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gebundenen Methylengruppe durch Natrium ersetzen; wird die dabei entstandene Natriumverbindung mit Säurechloriden behandelt, so entstehen höhere Homologen der Acetyl- und Benzoylcyanessigsäure, welche gut krystallisirende Salze liefern, mit Monochloressigsäure giebt die erwähnte Natriumverbindung eine wahrscheinlich aus *Cyanbernsteinsäureäther* bestehende, krystallinische Verbindung. — Da der *Campher* die Eigenschaft besitzt, Wasserstoff gegen Natrium sowie gegen Carboxyl und Cyan auszutauschen, und da die dadurch entstandenen Derivate mit Verbindungen wie Benzoylessigsäure und Cyanacetophenon Analogie zeigen, giebt Haller dem Campher die Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}(-\text{CH}_2-\text{CO}-)$ und seinem Natriumderivat die folgende $\text{C}_6\text{H}_{14}(-\text{CHNa}-\text{CO}-)$; um diese Ansicht zu bestätigen, wollte Er Natrium auf solche Moleküle einwirken lassen, die eine analoge Gruppierung enthalten, und dann weiter das Natrium durch Cyan ersetzen; zu einem solchen Versuch waren *Desoxybenzoin*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ und *Phenylessigester*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, geeignet. V. Meyer¹⁾ hat indeß gezeigt, daß die erstgenannte Verbindung ein Natriumderivat giebt, während der Diphenylessigester Ihm kein Natriumderivat lieferte. Haller fand jedoch, daß bei directer Einwirkung von Natrium auf den Aether sich das Metall bei gelinder Erwärmung löst. — Das *Bleisalz* der Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$, welche sich unter den von Cyancampher derivirten Producten findet und der die Formel $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{14}-\text{CO}_2\text{H}$ beigelegt werden kann, wird beim Erhitzen im Sandbade in Campher, Kohlensäure und Bleioxyd zersetzt; die Stellung der Gruppen $\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ und CO_2H darin ist analog wie in der *Phenylessigsäure*, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$, deren *Bleisalz* sich beim Erhitzen, wie ein Versuch zeigte, ebenfalls in Kohlensäure und eine röthliche, unter 200° siedende Flüssigkeit zersetzte; die letztgenannte wird näher untersucht werden. Aus den Untersuchungen Haller's und Arth's²⁾ über die Einwirkung von Natrium auf Succinimidoëssigester folgt, daß die Einschaltung eines Stickstoffatoms zwischen die Carbonyl-

1) JB. f. 1887, 620. — 2) JB. f. 1887, 1605.

und das Methylen die Einwirkung der ersteren auf das nicht verhindert. Gabriel's Untersuchungen¹⁾ über *Malimid* und *Homo-o-phthalonitril* haben gezeigt, daß die Abspaltung von Kohlenstoff zwischen CH_2 und CO oder CN durch die Substitution des Methylenwasserstoffes durch Natrium erfolgt. Wenn in den Aldehyden oder Ketonen eine Aldehyd- oder Ketongruppe mit einem oder zwei negativen Radicalen verbunden ist, ist das Molekül fähig, sich mit Wasser zu verbinden, um hydratisirte Derivate zu bilden, z. B. Chloral, Glyoxyl-, Mesoxalsäure etc. Der Einfluss der *negativen Radicale* zeigt sich auch auf andere Weise: z. B. hat Engel²⁾ nachgewiesen, daß Chloralhydrat sich gegen Poirier's Blau CLB wie eine basische Säure verhält. — Da es von Interesse war, zu sehen, ob gewisse *Verbindungen der Fettreihe*, welche *negative Radicale* in der Nähe einer Alkoholgruppe enthalten, saure Eigenschaften besitzen, untersuchte Haller verschiedene solche Verbindungen; der *Trichlormilchsäure-Aethyläther*, $\text{H}(-\text{OH}, -\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5)$, löst sich, wie bekannt, in Alkalien auf; er reagirt sauer gegen Lackmus, reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und zeigt demnach dasselbe Verhalten, wie die Körper, welche die Gruppierung $\text{HOH}-$ enthalten; das aus dem Ester und Acetylchlorid erhaltene Acetylderivat, $\text{CCl}_3-\text{CH}(-\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5)$, zeigt in dieser Reactionen und ist in Alkalien vollständig unlöslich. Victor Meyer³⁾ hat über die *negative Natur organischer Verbindungen* und die Frage der *Existenz wahrer Nitrokörper* einige Bemerkungen gemacht⁴⁾. Während im Desoxybenzoin der Methylenwasserstoff durch Alkyle ersetzbar ist, lassen sich in Methylcyanid entweder zwei Methylenwasserstoffatome ersetzen, was Cyanid stellt dem Eintritt eines zweiten Radicales gegenüberwindlichen Widerstand entgegen; es findet demnach nicht vollständig zutreffende Analogie statt. Zwischen *Acetessigester* einerseits, *Desoxybenzoin* und *Benzyl-*

3. f. 1887, 2038 f. — 2) JB. f. 1896, 1896. — 3) Ber. 1888, 1291. — 4) B. f. 1887, 620 u. 621.

ber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

cyanid andererseits findet sich auſser groſser Analogie auch eine charakteriſtiſche Verſchiedenheit, indem die Natriumverbindungen der zwei letztgenannten Verbindungen nicht isolirbar ſind. *Desoxybenzoïn* liefert mit alkoholischem Natriumäthyl eine röthliche Maſſe, die gegenüber organiſchen Halogenverbindungen ganz wie die hypothetiſche Subſtanz $C_6H_5-CO-CHNa-C_6H_5$ reagirt, welche letztere ſich jedoch nicht isoliren läſt. Natrium wirkt faſt nicht auf Desoxybenzoïn in Aether- oder Benzollöſungen. — *Benzylcyanid*, mit gepulvertem, feſtem Aetznatron und Alkylhaloiden erwärmt, liefert ſeine Homologe; auch kann beim Desoxybenzoïn das Natriumäthylat durch eine wäſſerig-alkoholiſche Alkaliloſung erſetzt werden. — *Monochloreſſigäther* reagirt mit Desoxybenzoïn unregelmäſſig und verſchieden von Brom- und Jodeſſigäther, indem dieſe in völlig glatter Weiſe reagiren, wobei der Reſt $(CH_3-COOC_2H_5)$ in Desoxybenzoïn eingeführt wird. Mit *ſalpेत्रiger Säure* werden Desoxybenzoïn und Benzylcyanid in ihre Iſonitroſoderivate übergeführt, *Methyldesoxybenzoïn* wird dagegen unter Bildung von *Benzoëſäure* und *Acetophenonoxim* zergeſetzt, wobei die von V. Meyer und Cereſole gegebene Regel¹⁾ beſtätigt wird. *Phenylirtes Benzylcyanid* liefert bei Nitroſirung nicht die Verbindung $(C_6H_5)_2C(NO)-UN$, ſondern einen wohl kryſtalliſirenden Körper von demſelben Stickſtoffgehalt, wie das Ausgangsmaterial, welcher wahrſcheinlich mit dem von Anſchutz und Romig²⁾ entdeckten Polymeren des Diphenyleſſigſäurenitrils identiſch iſt. Dadurch zeigt ſich von Neuem die unüberwindliche Abneigung der Natur gegen die Bildung *wahrer Nitroſokörper* (d. h. ſolcher Verbindungen, welche NO direct an Kohlenſtoff gebunden halten); eine groſſe Anzahl der früher als Nitroſokörper aufgefaſsten Verbindungen ſind als Iſonitroſoverbindungen erkannt worden; nur die *Pſeudonitrole* ſind noch als ſolche anerkannt; doch weiſt Meyer darauf hin, daſſ die *Pſeudonitrole* vielleicht *Salpetersäureeſter des Acetoxims*, $(CH_3)_2C=N-O-NO_2$ ſind³⁾, und demnach auch aus der Reihe der Nitroſokörper zu ſtreichen ſind.

¹⁾ JB. f. 1882, 451. — ²⁾ JB. f. 1886, 676. — ³⁾ Vgl. Scholl, dieſer JB. Azoverbindungen (Ketoxime).

Derselbe und L. Oelkers¹⁾ untersuchten vom gleichen Gesichtspunkte aus das *Desoxybenzoin*. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Zinin's²⁾ Methode empfohlen; die Ausbeute hängt sehr von den Reactionsbedingungen ab, welche eingehender erwähnt werden. Je 20 g Benzoin, aus Bittermandelöl und Cinnalium dargestellt, 60 g 75 procentiger Alkohol und 10 g granulirtes Zink werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Wasserbade erhitzt, die heisse Flüssigkeit mit 20 g 80 procentigem, mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol versetzt und zwei bis drei Stunden gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser ein Oel abscheidet, und die darüber stehende Wasserschicht bei kurzem Erwärmen im Wasserbade klar erscheint; fügen sich beim Wasserzusatz weisse Flocken von unverändertem Benzoin, so ist etwas mit Chlorwasserstoff gesättigter Alkohol zuzufügen und weiter zu erhitzen. — Nach beendigter Reduction wird 10 g chlorwasserstoffhaltiger Alkohol eingetragen, worauf die Flüssigkeit zur Hälfte eingedampft und von unverändertem Zink abgegossen wird: durch heisses Wasser wird dann das Desoxybenzoin ausgefällt, während das abgegossene Wasser *Hydrobenzoin* in Lösung hält, welches beim Erkalten sich ausscheidet. Durch Abkühlen mit Wasser erstarrt das Desoxybenzoin. 20 g Benzoin lieferte 18 g Desoxybenzoin, welches nach Abpressen zwischen Filterpapier in Portionen zu je 10 g aus kleinen Retorten destillirt, wieder abgepresst und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, ein völlig reines Product liefert, dessen Schmelzpunkt 60° und Siedepunkt 313 bis 315° (corr. 320 bis 322°) ist. Die Ausbeute an reinem Product war 60 Proc. des angewandten Benzoins. Der Wasserstoff im Desoxybenzoin läßt sich nicht direct durch Natrium ersetzen; Natriumäthylat bildet mit Desoxybenzoin eine dunkelrothe Masse, aus welcher, wie oben erwähnt, ein Natriumdesoxybenzoin sich nicht isoliren läßt. Zur Einführung von Alkylgruppen in Desoxybenzoin wird die abgewogene Natriummenge mit dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols übergossen: nach beendigter Einwirkung, wobei etwas Natrium ungelöst bleibt,

¹⁾ Ber. 1848, 1295. — ²⁾ JB. f. 1861. 406.

wird die berechnete Menge von fein zerriebenem Desoxybenzöin auf einmal hinzugefügt und das Ganze ca. 2 Minuten im Wasserbade erwärmt, bis eine homogene, braunrothe Lösung entstanden ist; diese ist nach dem Erkalten mit Halogenalkyl zu versetzen und dann im Wasserbade ca. 15 Minuten lang zu erhitzen. Mit Methyljodid wird daraus unter lebhafter Reaction *Methyldesoxybenzöin*, $C_6H_5-CO-CH(CH_3)-C_6H_5$, gebildet, welches durch Wasser ausgefällt und durch Ausziehen mit Aether, Trocknen über Chlorcalcium und Destillation gereinigt, bei 310 bis 311° (corr. 317,5 bis 318,5°) unzersetzt siedet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 53° schmelzen, während Desoxybenzöin in grossen Tafeln krystallisirt; sonst sind diese Verbindungen einander ganz ähnlich, können aber durch die Verschiedenheit ihrer Oxime unterschieden werden, indem *Desoxybenzöinoxim*, $C_6H_5-CH_2-C(NO_H)-C_6H_5$, bei 98°, *Methyldesoxybenzöinoxim*, $C_6H_5-CH(CH_3)-C(NO_H)-C_6H_5$, bei 120° schmilzt; beide Oxime krystallisiren in durchsichtigen, prismatischen Nadeln. — *Aethyldesoxybenzöin* bildet lange, feine Nadeln, welche bei 58° schmelzen und bei 314 bis 315° (corr. 323 bis 324°) sieden. Das *Aethyldesoxybenzöinoxim* schmilzt bei 129 bis 130° und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — *Isobutyldesoxybenzöin*, $C_6H_5-CH(C_4H_9)-CO-C_6H_5$, aus Isobutylbromid dargestellt, ist im Alkohol etwas weniger löslich als die Methyl- und Aethylverbindung, krystallisirt in kurzen Nadeln, schmilzt bei 78° und siedet bei 322 bis 323° (corr. 329,5 bis 330,5°). Das entsprechende *Oxim* krystallisirt in länglichen Prismen und schmilzt bei 118°. Die Darstellung der Oxime der Desoxybenzöine erfordert um so mehr Zeit, je höher ihr Molekulargewicht ist; so bildet sich das Oxim der Isobutylverbindung erst nach mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade und öfters erneutem Zusatz von Hydroxylamin. Das benzylierte Desoxybenzöin (s. unten) wird durch salzsaures Hydroxylamin und Alkohol, unter Zusatz von etwas Salzsäure, oximirt. — *Benzyl-desoxybenzöin*, $C_6H_5-CO-CHC_6H_5-C_6H_5$, aus Benzylchlorid dargestellt, ist äusserst schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heissem Alkohol und krystallisirt in feinen, kurzen Nadeln, die bei 120° schmelzen. Sein nach Obigem bereitetes *Oxim* bildet

silberglänzende Nadeln, die bei 208° schmelzen. — Meyer und Delkers haben ferner eingehende Versuche, beide Wasserstoffatome der Methylengruppe im *Desoxybenzoin* durch Alkylreste zu ersetzen, angestellt; das Ergebniss der in der Originalabhandlung ausführlich besprochenen Versuche ist ein durchaus *negatives*. *Isonitrosodesoxybenzoin*, $C_6H_5-C=NOH-CO-C_6H_5$, wurde bereitet, indem aus Natriumnitrit und Schwefelsäure dargestellte salpetrige Säure im langsamen Strom durch Natriumdesoxybenzoin geleitet wurde; aus dem nach lebhafter Einwirkung zurückbleibenden Reactionsproducte wird durch Wasser ein zähes, dunkelbraunes Oel ausgefällt; dieses wird in verdünnter Natronlauge (mit intensiv gelber Farbe) gelöst, die Lösung zur Entfernung von etwas Desoxybenzoin mit Aether ausgeschüttelt und dann das Reactionsproduct mit Salzsäure in Freiheit gesetzt sowie in Aether gelöst; der Aetherauszug endlich mit Sodalösung gewaschen, um Benzoësäure zu entfernen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches wieder in derselben Weise gereinigt wird. Das so gewonnene Reactionsproduct bildet eine gelbliche Krystallmasse, die nach dem Abpressen und oftmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem, heissem Alkohol völlig rein erscheint. Die Verbindung zeigt danach kleine, farblose, flimmernde Blättchen, die bei 134 bis 135° schmelzen; sie ist identisch mit dem früher von M. Wittenberg und V. Meyer ¹⁾ dargestellten *Benzylmonoxim*. Leichter wird die Verbindung nach der Claisen'schen ²⁾ Methode dargestellt; zu einer Lösung von $0,12$ g Natrium in 3 bis 1 g absolutem Alkohol wurde 1 g Desoxybenzoin und $0,6$ g Amylnitrit unter Kühlung gegeben, wobei hellrothe Färbung eintrat; nach ein bis zwei Tagen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, die Lösung mit Aether geschüttelt, angesäuert und öfters mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb $0,7$ g fast reine Isonitrosoverbindung, die aus Alkohol einmal umkrystallisirt wurde. — *Desoxybenzoinessigsäure*, $C_6H_5-CH(CH_2COOH)-CO-C_6H_5$, wurde durch Einwirkung von 4 g Monochloressigester auf eine Mischung von 5 g Desoxybenzoin,

¹⁾ JB. f. 1883, 988. — ²⁾ JB. f. 1887, 1397.

0.7 g Natrium und 7 g Alkohol, unter Umschütteln, dargestellt. Nach lebhafter Einwirkung und schliesslich kurzem Erwärmen im Wasserbade wird mit Wasser ein schweres Oel ausgeschieden, welches mit Aether auszuschütteln ist; nach dem Verdunsten des Aethers blieb das Oel zurück, ohne zu erstarren. Es siedete nicht unzersetzt; nach Behandeln mit Kalilauge wurde reichliches, unverändertes Desoxybenzoïn ausgeschieden; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel eine ölige, nach einiger Zeit erstarrende Substanz aus, die wiederholt gereinigt wurde. Die reine Säure ist in Kalilauge leicht, in Natronlauge weniger leicht löslich. Sie bildet, aus alkalischer Lösung durch Ansäuern gefällt, feine, weisse Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, würfelförmigen Krystallen, die bei 156° schmelzen. Das *Silbersalz* wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat weiss gefällt. Die Ausbeute der Säure ist gering.

Carl Rattner¹⁾ hat zur Kenntniss der *negativen Natur organischer Radicale* im Anschlus an V. Meyer's früher erwähnte Beobachtungen über Desoxybenzoïn und Benzylcyanid einige Körper ähnlicher Constitution, wie die genannten, auf die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome durch organische Radicale untersucht. Nachdem *Dibenzylketon*, $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2-C_6H_5$, auf gewöhnliche Weise und zur Charakterisirung dieser Verbindung auch das *Dibenzylacetonim*, $(C_6H_5)_2C-NOH$, nach der von Beckmann²⁾ modificirten V. Meyer'schen Methode als etwas gelblich gefärbte, bei 119.5° schmelzende Krystalle dargestellt waren, wurde 1 Mol. Dibenzylketon zu einer Lösung von 2 At. Natrium in der 10fachen Menge absoluten Alkohols gebracht und dann 2 Mol. Benzylchlorid zugesetzt; nach beendigter, zuletzt durch Erhitzen im Wasserbade unterstützter Reaction konnte durch Versetzen mit Wasser eine ölige Masse abgeschieden werden, die zu einem Krystallbrei erstarrte. Aus diesem Gemisch wurden durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol weisse, glänzende Kryställchen, die bei 121.5° schmelzen, erhalten; die Analysen stimmten annähernd auf *dibenzylirtes Dibenzylketon*, $[C_6H_5$

¹⁾ Ber. 1888, 1316. — ²⁾ JB. f. 1887, 621. — ³⁾ JB. f. 1886, 670.

$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{CO}$; die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich und kann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. — *Diphenylessigsäure-Methyläther*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{COOCH}_3$, aus Diphenylessigäther mit Holzgeist und Salzsäure oder aus dem Silbersalz und Methyläther erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen, die bei 59 bis 60° schmelzen. Mit Natriumäthylat und Methyläther gelang keine *Methylierung* desselben, ebenso wenig wie bei dem monophenylirten Aether; auch *Methylmandelsäure-Methyläther*, in methoxylirter Phenylessigester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{COOCH}_3$, zeigte sich nicht reactionsfähig. *p*-Xylylencyanid lieferte mit Natriumäthylat und Benzylchlorid nach Reinigung des Reactionproductes ein Oel, welches nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ein gelblich gefärbtes Harz bildet; dieses besteht aus dem *dibenzylirten p*-Phenylendiessigsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_4=(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}))_2$, welches durch Kochen mit überschüssiger concentrirter Kalilauge *p*-phenylendibenzyl-diessigsäures Kali giebt; die Säure selbst wird aus dem Kalisalz durch Zersetzung in verdünnter, wässriger Lösung mit Salzsäure als harzige Masse abgeschieden, welche durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser in Calciumsalz überführt und aus diesem durch Salzsäure nach wiederholter Reinigung als mikrokrySTALLINISCHES, WEISSES Pulver gewonnen wird. Die Verbindung schmilzt bei 251°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Das *Baryumsalz* bildet eine blätterig-krySTALLINISCHE Masse. Das *Silbersalz*, aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisses Pulver, welches sich am Lichte schwärzt. Das *Natriumsalz* fällt Kupfertriol grün, Sublimat und Bleizucker weiss und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. — Bei der Darstellung von *Xylylencyanid* aus Cyankalium und *p*-Xylylendibromid wurde ein Nebenproduct erhalten, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2$ entsprach, und welches absolut nicht reactionsfähig war; über seine Constitutionsformel werden einige Vermuthungen ausgesprochen. Im *Isopropylphenylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCH}=(\text{CH}_3)_2$, lässt sich der Wasserstoff der Methenylgruppe durch Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid nicht er-

setzen. — Durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Methyläther auf Desoxybenzoin wurde *Phenylbenzoylessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5-CO-CH=(COOCH_3-C_6H_5)$, gebildet; man löst Natrium in vollkommen absolutem Alkohol, nach Abdampfen des letzteren und Erhitzen des Rückstandes im Wasserstoffstrome, im Oelbade auf 200° , wird Desoxybenzoin in ätherischer Lösung zugefügt und abermals auf 200° erhitzt, bis weisse Nebel auftreten. Das trockene Salz wird dann mit Aether überschichtet und überschüssiges Methylchlorocarbonat hinzugefügt; nach beendigter, zuletzt durch Erwärmen unterstützter Reaction ist durch Wasserzusatz ein Oel auszuschcheiden, welches in Aether gelöst und später, nach Waschen mit Wasser im Vacuum, getrocknet wird. Der Aether wird bei der Destillation zersetzt, indem Kohlensäure, etwas Benzoësäure und *Stilben* gebildet werden; das gebildete Stilben enthält eine Spur Desoxybenzoin. — Wendet man zur Reaction *Aethylchlorocarbonat* an, so bildet sich Stilben in grossen Mengen während der Reaction. — *Desoxybenzoincarbonäther* und alkoholisches Kali erstarren in der Kälte nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, aus welcher sich *Desoxybenzoin*, *Benzoin* und *Benzhydrol* isoliren liessen.

E. Knoevenagel¹⁾ hat ebenfalls Beiträge zur Kenntniss der *negativen Natur organischer Radicale* geliefert; die Versuche sind im Anschluss an den oben erwähnten ausgeführt, und deren Resultate schon von V. Meyer in Kürze angedeutet worden. — *Acetonitril* und *Isobuttersäurenitril* lieferten mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid keine benzylirten Nitrile, sondern nur durch Wechselwirkung zwischen den zwei letztgenannten Verbindungen entstandene stickstofffreie Producte; mit metallischem Natrium lieferte Acetonitril in Benzollösung stets *Kyannethm*. Eine Cyangruppe allein ist demnach nicht im Stande, Körpern die typischen Eigenschaften des Acetessig- und Malonsäureesters zu ertheilen. — *Mandelsäurenitril*, das hydroxylierte Benzylecyanid, ist wie Benzoin nicht befähigt, seinen Methinwasserstoff gegen organische Radicale auszutauschen; das Nitril lieferte mit 2 Mol.

¹⁾ Ber. 1888, 1944.

Natriumalkoholat, welches Rothfärbung und beim Erwärmen Ausscheidung von Cyannatrium bewirkte, und 2 Mol. Benzylchlorid nach Erhitzen zum Kochen bis auf neutrale Reaction und nachfolgender Destillation eine zwischen 170 bis 190° destillirende grössere Fraction, welche zumeist aus Benzaldehyd und Benzyläthyläther bestand; das bei 190 bis 250° Uebergehende enthielt wahrscheinlich Benzylcyanid. Das oben erwähnte ausgeschiedene Cyannatrium wird beim Abkühlen der Flüssigkeit wieder gelöst; dies rührt nach Knoevenagel davon her, dass Benzaldehyd in der Kälte lösend auf Cyanalkalien wirkt, während die Lösung sich beim Erwärmen wieder trübt; eine Addition von Cyanalkalimetall findet demnach in der Kälte statt. — Die Bildung des *Benzoïns* aus Benzaldehyd, unter dem Einfluss von Cyankalium, kann demnach durch directe Anlagerung von Cyankalium an Benzaldehyd und anderweitige Abspaltung geleistet werden. — Versuche mit *Di-* und *Triphenylmethan* zeigten, dass diese Verbindungen sich gegenüber Natriumalkoholat und Benzylchlorid durchaus indifferent verhalten; dasselbe gilt von *Fluoren* (Diphenylmethan), obgleich die Diphenylengruppe sich negativer als zwei Phenylgruppen erweist. — *Dinitrodiphenylmethan*, in wenig Alkohol suspendirt, giebt mit 1 Mol. Natriumalkoholat eine prachtvoll violette Färbung, die nach Zusatz von Benzylchlorid allmählich verschwindet und einer schmutzigbraunen Platz macht; aus dem Reactionsproduct liess sich nur unverändertes Dinitrodiphenylmethan gewinnen; die Einführung von Nitrogruppen hat demnach nicht zu Körpern mit acidificirten Methanwasserstoffatomen geführt; auch *Trinitrodiphenylmethan* verhält sich ähnlich; das *Nitroproduct des Fluorens* giebt mit Alkoholaten eine intensiv blutrothe Färbung. — Das dem Desoxybenzoïn analog constituirte *Phenylbenzylsulfon*, $C_6H_5CH_2-SO_2-C_6H_5$, zeigte sich, trotz dieser Analogie, was die Substituierbarkeit seines Methylenwasserstoffs durch Alkoholradicale anbetrifft, durchaus indifferent, obschon der acidificirende Einfluss der SO_2 -Gruppe auf die mit derselben verbundenen Wasserstoffe entschieden grösser, als der des Carbonyls ist. Das *Sulfon* wurde aus benzolsulfonsaurem Natrium mit Benzylchlorid in wässerig alkoholischer Lösung er-

halten; es bildet einen unzersetzt siedenden Körper, der nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 148° schmilzt, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leicht löslich in heissem Benzol ist; er löst sich in etwa 60 Thln. kaltem oder 7 Thln. heissem Alkohol. Es gelang nicht, die Verbindung zu benzyliren. — Auch mit *Desoxybenzoïn* wurden Versuche gemacht. Knoevenagel schlägt vor, um die Nomenclatur zu vereinfachen, dem einwerthigen Radical $C_6H_5-CH-CO-C_6H_5$, den einfachen Namen *Desyl* zu geben; Desoxybenzoïnessigsäure (siehe oben) wird demnach *Desylelessigsäure* genannt; es gelang Knoevenagel, diese Säure mit besserer Ausbeute als Meyer und Oelkers (S. 693) zu erhalten, wenn die berechnete Menge Chloressigester zuvor durch Kochen mit Jodkalium in Jodessigsäure umgewandelt und diese dann mit Natriumdesoxybenzoïn in Wechselwirkung gebracht wurde. Bromessigester wird, weil wohlfeiler, mit Vortheil benutzt, obwohl die Ausbeute etwas geringer ist; 1 Mol. Desoxybenzoïn wird zu 1 Mol. Natrium in der zehnfachen Menge Alkohol gegeben, und dann 1 Mol. Bromessigester hinzugefügt; nach fünf bis zehn Minuten dauerndem Erwärmen im Wasserbade ist die Einwirkung beendigt; das Reactionsproduct wird mit reichlicher, 10 bis 15 procenthaltiger Kalilauge am Rückflusskühler in zwei Stunden verseift; nach Erkalten und Verdünnen mit Wasser wird unverändertes Desoxybenzoïn mit Aether ausgeschüttelt und die Desylelessigsäure aus der wässerigen Lösung mit concentrirter Salzsäure abgeschieden, sowie durch Lösen in wenig Ammoniak, Ausschütteln von wenig Desoxybenzoïn mit Aether und Wiederansäuern der wässerigen Lösung gereinigt. Die Säure bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, deutliche, anscheinend reguläre Krystalle und schmilzt bei 162° durch doppelte Umsetzung mit dem Ammonsalz wurde ein blaues *Kupfersalz* sammt weissem *Blei-* und *Zinksalze* dargestellt, die in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich sind. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* ist löslich, das *Silbersalz* fast unlöslich in kaltem Wasser, dagegen in heissem etwas löslich. — Die *Desylpropionsäuren* wurden aus Desoxybenzoïn mit Natriumalkoholat und β -Jodpropionsäureester oder α -Brompropionsäure-

ester in analoger Weise dargestellt. — β -Desylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\overline{\text{CH}-\text{COC}_6\text{H}_5}\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, bildet, aus Alkohol krystallisiert, feine, weisse, scheinbar quadratische Nadeln, die bei 136° schmelzen, im Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und in Aether leicht löslich sind. Auch Jodessigsäure liefert hier eine gute Ausbeute. Das *Silbersalz*, aus Ammonsalz und Silbernitrat erhalten, bildet einen flockigen, weissen Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem löslicher ist. — Das *Calcium-* und das *Baryumsalz* sind weisse, flockige Niederschläge, die beim Erwärmen unter Wasser zu einer butterartigen Masse schmelzen und schlecht krystallisiren. Das grünlichblaue *Kupfersalz* und das weisse *Zinksalz* enthalten Krystallwasser und zersetzen sich wenig über 100° ; das Krystallwasser konnte deswegen nicht bestimmt werden; auch verwittern diese Verbindungen über Schwefelsäure. — β -Desylpropionsäure-Methyläther, durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff in der Kälte in die methyllalkoholische Lösung der Säure, Abdampfen des Alkohols und Abscheidung des Aethers durch Wasser in fester Form erhalten, krystallisiert in farblosen, bei 63 bis 64° schmelzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind; in diesem Aether liess sich das zweite Wasserstoffatom der Methylen-Gruppe nicht durch Benzyl ersetzen; durch Verseifen desselben entstand β -Desylpropionsäure. β -Desylpropionsäure-Aethyläther, analog dem vorhergehenden dargestellt, krystallisiert aus wenig Alkohol nach mehreren Tagen in kleinen, schwachen, gelben Nadelchen, die bei 33 bis 34° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie der Methyläther verhalten. — Mit *Phenylhydrazin* liefert β -Desylpropionsäure ein *Hydrazinderivat* als eine röthlichbraune, klebrige Masse; mit Hydroxylamin entsteht ein festes, nicht umkrystallisirbares, unreines *Acetoxim*. — α -Desylpropionsäure wurde ebenfalls dargestellt; sie ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether bedeutend schwerer löslich als die β -Säure; aus Alkohol krystallisiert die Säure in feinen, farblosen, bei 213 bis 215° schmelzenden Nadelchen. Auch hiervon wurden die Silber-, Calcium-, Baryum-, Kupfer- und Zinksalze dargestellt; sie sind in Wasser wenig oder schwer löslich, in heissem Wasser löslicher.

W. Schneidewind ¹⁾ theilte Versuche über *Substituierbarkeit organischer Verbindungen, die negative Radicale enthalten*, mit, wobei beabsichtigt wird, zu untersuchen, wie sich zwei mit einander verbundene Methylengruppen zwischen verschiedenen negativen Radicale verhalten, und ob sich zwei Methylengruppen wie zwei Methenylgruppen verhalten. — *Zimmtsäurenitril* wurde durch Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid nicht benzylirt, indem nur Benzyläthyläther und unverändertes Nitril gewonnen wurden. Ganz analog verhielt sich *Phenylpropionsäurenitril*. *Bernsteinsäure-Aethyläther* reagirt mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid nicht wie Malonsäureester; es bildet sich schon mit Natriumalkoholat eine additive Verbindung als fester Niederschlag, welcher die Bildung des Benzylderivates verhindert; zuletzt wurde Benzyläthyläther und unveränderter Bernsteinsäureester erhalten. Ganz analog reagirte der *Lävulinsäure-Aethyläther*. *Benzylacetophenon* ²⁾ wirkt nicht mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid; nur Benzyläthyläther und unverändertes Phenon wurden erhalten. — Demnach verhalten die beiden Methenylgruppen zwischen Carbonyl- und Phenyl sich ebenso wie zwischen zwei Phenylgruppen. — *Benzylacetophenon*, $C_6H_5-CO-(CH_2-CH_2-C_6H_5)$, wurde aus den vorhergehenden Verbindungen durch Lösung in Eisessig, Eintragen von Zinkstaub in kleinen Portionen, drei- bis vierstündiges Kochen, Ausfällung mit Wasser, Lösung des Productes in Aether und Destillation der Aetherlösung gewonnen, wobei reines Benzylacetophenon oberhalb 360° unzersetzt überging und in der Vorlage erstarrte. Der Körper bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne, glänzende Blättchen, die bei 72 bis 73° schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Oxydation mit Permanganat wurden Kohlensäure und Benzoësäure gebildet. — Das *Oxim* des Benzylacetophenons, aus dem Keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali dargestellt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und krystallisirt in feinen, bei 87° schmelzenden Nadeln. Auch eine *Phenylhydrazinverbindung* wurde als gelbes

¹⁾ Ber. 1888. 1323. — ²⁾ Claisen, JB. f. 1887, 1397.

Öel erhalten, aber nicht näher untersucht. — *Isonitrosobenzylacetophenon*, $C_6H_5-CO-CH(NO\dot{H})-CH_2C_6H_5$, wurde nach Claisen's¹⁾ Methode dargestellt; es krystallisirte aus Aether in prachtvollen Krystallen. — Der Körper ist schwach gelb, leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 125 bis 126° nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol; er löst sich mit gelber Farbe in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt; obwohl bei der Darstellung 2 Mol. Amylnitrit angewandt wurden, trat nur eine Isonitrosogruppe in die Verbindung ein. — *Dibenzylketon*, $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2-C_6H_5$, welches mit Benzylacetophenon isomer ist, lieferte keinen mit den erwarteten Isonitrosoverbindungen identificirbaren Körper; es entstand vielmehr ein rothes, an der Luft zertiefsichendes Salz und ein in langen Nadeln krystallisirender, bei 107 bis 108° schmelzender Körper mit 13 Proc. Stickstoff. — *Benzylacetophenon* verhielt sich gegenüber Natriumalkoholat und Benzylchlorid ebenso indifferent wie Phenylpropionsäurenitril. Der Wasserstoff der Methylengruppen lässt sich demnach nicht durch Alkyle oder ähnliche organische Radicale substituiren. — Im *Diphenylelessigsäurenitril*, $(C_6H_5)_2=CH-CN$, lässt sich das Wasserstoffatom der Methenylgruppe durch Benzyl ersetzen; in dem analog constituirten *Dibenzylelessigsäurenitril*, $(C_6H_5CH_2)_2=CH-CN$, liefs sich das Methenylwasserstoffatom dagegen nicht durch Benzyl ersetzen; dabei wurde ferner noch constatirt, dass negative Radicale in dieser Stellung nicht hinreichend acidificirend wirken können, um eine Substitution in Methenyl oder Methylengruppen zu ermöglichen. Das angewandte Nitril war aus dem Amid mit Phosphorpentachlorid, welches in Phosphoroxychlorid gelöst war, zu erhalten, und das Amid aus dem Dibenzylelessigsäurechlorid mit kohlen-saurem Ammon darzustellen. Das Chlorid wurde aus Dibenzylelessigsäure (5 g) in Chloroform (15 g) mit Phosphorpentachlorid unter Abkühlung erhalten; nach Erwärmen im Wasserbade und Destillation hinterblieb das Chlorid beim Erkalten als hellgelbe Krystallmasse. — Das mit dem Benzylcyanid isomere, bisher unbekannte *Benzylcarbylamin*, $C_6H_5-CH_2-NC$, wurde dargestellt,

¹⁾ JB. f. 1887, 1396 f., 1402 f. (Nitrosoketone).

indem ganz reines Benzyljodid, aus Benzylchlorid und Jodwasserstoff erhalten, mit trockenem Cyansilber (2 Thle.) drei bis vier Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurden; nach Abfiltriren, Auswaschen des Rückstandes mit Aether, Trocknen und Versetzen mit heisser, concentrirter Cyankaliumlösung wird ein braunes Oel ausgeschieden, welches in Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt wurde; das Destillat war ein Gemenge von Benzylecyanid und Benzylcarbylamin. Dieses Gemenge wurde von Natriumalkoholat und Benzylchlorid in der Weise angegriffen, daß das Benzylecyanid die *benzylirte Phenglessigsäure*¹⁾ bildete, während das Benzylcarbylamin nicht benzylirtes, sondern gewöhnliches Benzylamin lieferte. Aus diesem Versuche wird gefolgert, daß die *Isocyangruppe* nicht die negative Natur der Cyangruppe besitzt.

H. Goldschmidt²⁾ hat *Constitutionsbestimmung sogenannter tautomer*³⁾ *reagirender Verbindungen* ausgeführt und dabei *Phenylcyanat*, C_6H_5NCO , als Reagens angewendet, welches auf hydroxylhaltige Verbindungen, unter Bildung von Phenylcarbaminsäureestern, energisch einwirkt, während Ketone nicht angegriffen werden; dabei wurden solche Irrthümer vermieden, welche durch den Einfluß der Lösungsmittel entstehen konnten, indem diese eventuell eine Umwandlung der Verbindungen bewirkten. — *Chinondihydrocarbonsäure-Aethyläther*⁴⁾ gab mit Phenylcyanat keine Reaction; von den zwei möglichen Formeln $CH(CO)-CH(C_2H_5CO_2)-CH(C_2H_5CO_2)-(CO)OH$ und $-CH=C(OH)-C(C_2H_5CO_2)=CH-C(OH)=C(C_2H_5CO_2)-$ ist demnach die erste als richtig anzusehen; analog dieser Verbindung verhielt sich der *Succinyllobersteinsäure-Aethyläther*, welcher also als Diketohexamethylen dicarbonsäureester aufzufassen ist. — Da das Chlorsubstitutionsproduct des Chinondihydrocarbonsäureesters farblos ist, muß es wahrscheinlich ein echtes Benzolderivat sein, und die Formel des *Dichlordioxypterephthalsäureesters*, $-CCl=C(OH)-C(C_2H_5CO_2)=CCl-C(OH)=C(C_2H_5CO_2)-$, besitzen: mit Benzol und

¹⁾ A. Meyer, dieser JB.: aromatische Säuren. — ²⁾ Chemikerzeit. 1888. 319. — ³⁾ Laar, JB. f. 1886. 15. — ⁴⁾ JB. f. 1892. 895 (Chinonhydrodicarbonsäure-Diäthyläther).

Phenylcyanat auf 150° erhitzt, liefert dieser Körper Phenylcarbaminsäureester; dies beweist die Richtigkeit der obigen Formel. *Phloroglucin* reagirte erst bei 200° auf Phenylcyanat, wobei ein Phenylcarbaminsäureester gebildet wurde; *Phloroglucin-tricarbonsäureester* wirkte kaum auf Phenylcyanat, während die Verbindung $C_{13}H_{12}O_4$, welche als Nebenproduct bei der Darstellung dieses Esters aus Malonsäure entsteht, schon bei 100° glatt reagirte; in dieser Verbindung sind zwei Hydroxylgruppen anzunehmen. Nach dem angeführten Verhalten scheint es berechtigt, das *Phloroglucin* und den *Phloroglucin-tricarbonsäureester* als Ketone zu betrachten, die erst bei höherer Temperatur in hydroxylhaltige Verbindungen übergehen. — β -Naphtholazobenzol¹⁾ gab keine Cynnatreaction; daher kommt ihm wahrscheinlich die Formel $O=C_{10}H_6=N-NHC_6H_5$ zu und nicht $HO-C_{10}H_6-N=N-C_6H_5$.

A. Hantzsch und F. Hermann²⁾ theilen Bemerkungen über *Desmotropie* mit. Da Formeln tautomerer Körper sich durch die verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome unterscheiden, könnte man in den „desmotropen Zuständen“ die „Wasserstoffisomeren“ verkörpert sehen, welche man bei vielen Reactionen als Zwischenformen annehmen muß, aber stets vergeblich gesucht hat; diese Desmotropien sind nicht eigentliche Isomerien, sondern äußern sich als leicht in einander übergehende Modificationen, welche nur unter besonders günstigen Structurverhältnissen fixirt werden können. Alle Beobachtungen über farbige und farblose Modificationen an Derivaten des *Succinylobernsteinsäureäthers* lassen sich als Desmotropien zwischen hydrirten Chinonderivaten und Hydrochinonderivaten auffassen. Mit dem Verlust der Beweglichkeit der Wasserstoffatome verschwindet auch die Desmotropie, z. B. durch deren Entfernung, oder Substitution durch stabile Gruppen; selbst unter Erhaltung der erwähnten Wasserstoffatome kann durch Eintritt anderer Radicale eine Veränderung der Stabilität eintreten, wenn die eine Vertheilung der Wasserstoffatome durch den Einfluß der Radicale vor der anderen bevorzugt wird. Dies wird durch verschiedene

¹⁾ JB. f. 1885, 1070. — ²⁾ Ber. 1888, 1754.

Exempel erläutert; z. B. das von v. Baeyer¹⁾ dargestellte Oxydationsproduct des Diimids des Succinylobernsteinsäureäthers, $C_6H_4N_2(CO_2C_2H_5)_2$, könnte sowohl als *Diamidoterephthalsäureester*¹⁾, $C_6H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$, auch als *Diimidochinonhydrodicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_2[(NH)_2, (COOC_2H_5)_2, H_2]$, aufgefasst werden. Der gelbrothe Aether ist seiner farbigen Natur wegen auf den Chinontypus zu beziehen; die Salze desselben mit Mineralsäuren sind dagegen farblos und deriviren demnach von einem normalen Benzolderivat, dem Diamidoterephthalsäureäther; die Mineralsäuren bewirken folglich die Verschiebung der Wasserstoffatome, wobei die Imidohydroverbindung in die Amidoverbindung überführt wird. — Durch mehrere Beispiele wird gezeigt, dass Krystallwasser, wenn es theilweise als Constitutionswasser zugegen ist, und ebenfalls gebundener Alkohol (Krystallalkohol) den Uebergang von dem einen in den anderen Typus bewirken kann. — Zum frappanten Nachweis des leichten Ueberganges desmotroper Zustände in einander dient das Verhalten des Esters $C_6H_2O_2Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$ gegen Lösungsmittel. Dieser gewöhnlich farblose Ester, also *Dichlorhydrochinondicarbonsäure-Aethyläther*, existirt nur bei höherer Temperatur geschmolzen in der intensiv grüngelben Form des *Dichlorchinonhydrodicarbonsäure-Aethyläthers*. Der farblose Ester löst sich mit grüngelber Farbe in Benzol und Chloroform, sowie in concentrirter Schwefelsäure, geht also dabei in das Chinonderivat über, während er sich in Alkohol ohne Färbung löst, indem sich hier ein Alkoholat bildet, welches durch vorsichtiges Verdunsten erhalten werden kann. Fügt man zur Alkohollösung überschüssiges Benzol, so tritt gelbe Färbung ein, indem das Alkoholat dissociirt wird; umgekehrt wird die gelbe Chloroform- oder Benzollösung durch Alkohol entfärbt²⁾.

Th. Schlösing³⁾ theilte Versuche über die *langsame Verbrennung* gewisser *organischer Substanzen*, besonders des *Tabaks*, mit. Die bekannte Erscheinung, dass viele Substanzen, wie Blätter, Heu etc., sich bei Anhäufung spontan erwärmen und

¹⁾ JB. f. 1886, 1393. — ²⁾ Vgl. Geuther, diesen JB.: Fettsäuren. —

³⁾ Ueber Desmotropie vgl. V. Meyer, JB. f. 1887, 1453, Anm. 2). — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 1293.

häufig eine Temperatur von 60 bis 80° erreichen, sowie bisweilen zuletzt sich entzünden, läßt sich dadurch erklären, daß anfangs Mikroorganismen thätig sind, welche eine langsame Verbrennung bewirken, später tritt eine rein chemische Verbrennung ein, welche die mikrobiologische Wirkung oft völlig aufhebt; der Uebergang zwischen diesen Stadien ist kein plötzlicher; die erste Wirkung geht kaum merkbar in die andere über und häufig wird die Erwärmung höher als die Temperatur, bei welcher die Mikroorganismen lebensfähig sind. Schlösing hat Seine Versuche mit *Tabak* angestellt und zeigte, daß durchlüfteter Tabak, selbst wenn er vor dem Versuche sterilisirt war, dauernd Kohlensäure entwickelte; die Wirkung der Mikroorganismen hörte bei 40 bis 50° auf, dann trat eine rein chemische Verbrennung ein, welche, schon bei 40° merkbar, schnell mit der Temperatur zunahm.

Georg Wagner¹⁾ hat die *Oxydation* einiger ungesättigten Verbindungen untersucht; speciell ist an diesem Orte die Oxydation einiger ungesättigten Alkohole erwähnt, welche, wie es nach den Untersuchungen Wagner's²⁾ über die Oxydation der Olefine zu erwarten war, in anderer Weise vor sich geht, als man es sich bisher vorstellte. *Aethylvinylcarbinol* (28 g) lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung ein leicht flüchtiges, neutrales Product, welches Propionaldehyd, unverändertes Aethylvinylcarbinol und eine wahrscheinlich aus *Aethylvinylketon* bestehende Verbindung enthielt; zugleich entstand ein nicht flüchtiges, neutrales Product (15 g), welches aus *Pentenylglycerin*, $C_4H_9-CHOH-CHOH-CH_2OH$, bestand. Dieses bildet einen dicken, sehr hygroskopischen, unter 63,3 mm Druck bei 192° siedenden Syrup, welcher süßen Geschmack besitzt, sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt und auch in Aether nicht besonders schwer löslich ist. Spec. Gewicht bei 31° 1,0851; Ausbeute 63 Proc. der theoretischen; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohre entsteht das *Triacetat* als syrupartige, bei 264 bis 265° kochende Flüssigkeit, welche nach Zwiebeln

¹⁾ Ber. 1888, 3347. — ²⁾ Dieser JB., S. 793 ff.

riecht und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich ist, von spec. Gewicht 1,122 bei 0°; 1,103 bei 18°. Die bei der Oxydation von Aethylvinylcarbinol entstandenen Säuren waren Propionsäure und Ameisensäure, nach Abdestillation dieser Säuren wurde aus dem Rückstande Oxalsäure und Propionylameisensäure erhalten. Das Aethylvinylcarbinol liefert demnach bei der Oxydation hauptsächlich das zugehörige Glycerin, aus welchem die übrigen Producte entstehen; gleichzeitig geht ein Theil des Carbinols in das zugehörige Keton über, welches, weiter oxydirt, dieselben Producte liefert. — Methylallylcarbinol lieferte bei der Oxydation Acetaldehyd, unverändertes Carbinol, aber kein Keton im flüchtigen, neutralen Product; das mit Wasserdampf nicht flüchtige Product war eine mit Pentenylglycerin isomere Verbindung, ein Hydrat des Methylallylcarbinols, welches unter 27 mm Druck bei 180° siedet, süßbrennend schmeckt und leichter beweglich als Pentenylglycerin ist, mit dem spec. Gewicht 1,135 bei 0°, 1,120 bei 22°. Außerdem wurden Essigsäure und Ameisensäure erhalten. — Allylalkohol lieferte bei der Oxydation Acrolein und gewöhnliches Glycerin, welches mit Benzoylchlorid Glycerintribenzolat lieferte; diese Verbindung siedet bei 73 bis 74° und krystallisirt aus Ligroin in langen Nadeln. Auch Ameisensäure wurde erhalten. Auch andere Alkohole wurden untersucht und lieferten stets die correspondirenden Glycerine; daher läßt sich für die Oxydation weniger gesättigter Alkohole die Regel aufstellen, daß die den Olefinen und den Kohlenwasserstoffen der Classe des Diallyls correspondirenden Alkohole nach derselben Regel wie diese Kohlenwasserstoffe¹⁾ oxydirt werden und mehratomige Alkohole liefern; die primären und secundären können sich außerdem nach dem Schema der gesättigten Alkohole oxydiren und dabei ungesättigte Aldehyde und Ketone liefern. Die Glycerine werden derart in reichlicher Ausbeute erhalten und können auf jene Weise dargestellt werden. — Ungesättigte Ketone oxydiren sich²⁾ unzweifelhaft nach der Regel der correspondirenden Kohlenwasserstoffe, ungesättigte Aldehyde liefern wie die gesät-

¹⁾ Dieser JB., S. 793 f. — ²⁾ Vgl. Pinner, JB. f. 1882, 756.

tigten die entsprechenden Säuren; die Oxydation geht schon durch Luft oder Silberoxyd von statten. Als allgemeine Regel wird aufgestellt, daß *ungesättigte Verbindungen*, welche mehrfache Kohlenstoffbindungen enthalten, sich bei der Oxydation wie die ihnen correspondirenden Kohlenwasserstoffe verhalten, indem sie direct Hydroxyle addiren (tertiäre Alkohole, Ketone, Säuren) oder sich wie die entsprechenden gesättigten Verbindungen (Aldehyde) oder theils nach der einen Regel, theils nach der anderen oxydiren (primäre und secundäre Alkohole). Die allgemein angenommene Spaltung an den Stellen der mehrfachen Bindungen findet also nicht statt. — Die Regel gilt nach Wagner für Oxydationen mit allen rein oxydirenden Mitteln. Für die Oxydation durch Schmelzen mit Kalihydrat, z. B. in der *Acrylsäurereihe*, nimmt Wagner an, daß die Säure erst zwei Hydroxyde addirt und eine *Dioxysäure*, $R-CHOH-CR'OH-COOH$, bildet, welche dann einer von Reduction begleiteten Oxydation anheimfällt, so daß β -Ketonsäuren entstehen, die durch das Kali in folgender Weise zersetzt werden: $R-CO-CHR'-COOH + H_2O = RCOOH + CH_2R'COOH$; die Oxydation trifft stets die zum Carboxyl in β -Stellung befindlichen Atomgruppen, wenn in denselben kein Wasserstoff durch Alkyl (CH_2 oder $CHOH$) ersetzt ist, und zwar selbst dann, wenn die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome weit von derselben entfernt sind. Auch für aromatische Verbindungen gelten ähnliche Regeln wie oben.

Derselbe¹⁾ knüpfte an die oben erwähnten Untersuchungen einige Bemerkungen über die *Betheiligung des Wassers an der Oxydation ungesättigter Verbindungen*; nach den erwähnten Beobachtungen ist es wahrscheinlich, daß die Hydroxylverbindungen direct aus den ungesättigten Verbindungen entstehen, und daß folglich Wasser bei der Oxydation unmittelbar theilhaftig ist. Dies wird durch das Verhalten ungesättigter Verbindungen bei der Oxydation in wasserfreien Medien bestätigt. Demole's Untersuchungen²⁾ zeigen, daß bei der Oxydation einiger nicht vollständig substituirtten Derivate des Aethylens durch trockenen

¹⁾ Ber. 1888, 3356. — ²⁾ JB. f. 1878, 411.

Sauerstoff, z. B. $\text{CH}_2=\text{CBr}_2 + \text{O} = \text{CH}_2\text{Br}-\text{COBr}$, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}_2 + \text{O} = \text{CHBr}_2-\text{COBr}$, eine directe Anlagerung von Sauerstoff nicht Platz hat, da in diesem Falle Oxyde gebromter Aethylene sich bilden müßten. Bei Demole's Reactionen kommt wahrscheinlich, wie auch von ihm hervorgehoben, dem Wasserstoff eine wichtige Rolle zu, da nur die nicht vollständig substituirten Derivate oxydationsfähig sind; man kann annehmen, daß z. B. unsymmetrisches Dibromäthylen sich mit OH und Br zu verbinden strebt, weshalb ein Molekül der Verbindung in Gemeinschaft mit dem Sauerstoff, auch wegen dessen Affinität zu Wasserstoff, einem anderen Molekül ein Atom Brom und ein Atom Wasserstoff entzieht und auf diese Weise die Elemente der unterbromigen Säure addirt; das Additionsproduct wird aber im Entstehungszustande in Bromacetyl bromid und Bromwasserstoff zersetzt; der letztere verbindet sich dann wieder mit C_2HBr zu Dibromäthylen: $\text{CH}_2-\text{CBr}_2 + \text{O} + \text{CH}_2-\text{CBr}_2 = \text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}_2\text{OH} + \text{CH}\equiv\text{CBr} - \text{CH}_2\text{Br}-\text{COBr} + \text{CH}_2-\text{CBr}_2$. Auf ähnliche Weise läßt sich der Oxydationsvorgang bei den anderen Verbindungen erklären. — Auch vom thermochemischen Standpunkte wird der Vorgang erklärt: die Hydroxylderivate entstehen, weil bei ihrer Bildung mehr Wärme frei wird. Wagner nimmt an, dass die Betheiligung des Wassers in der Weise stattfindet, daß die Olefine bestrebt sind, sich mit Hydroxyl zu verbinden; in Folge dieses Bestrebens und der Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff wird ein Molekül Wasser zersetzt, und die dabei entstehenden Hydroxyle an das Olefin angelagert: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Hydroxyle und Salpetersäurereste addirt.

H. Klinger¹⁾ hat die *Wirkungen des Sonnenlichtes auf organische Verbindungen* untersucht²⁾. Phenanthrenchinon (5g) wurde bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig von frisch destillirtem Aldehyd (50 ccm im Rohre) mit tiefgelber Farbe gelöst, wenn die Mischung dem zerstreuten Lichte ausgesetzt war, dagegen löste sich das Chinon nach und nach vollständig auf.

¹⁾ Ann. Chem. 249, 137. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1886, 1657 ff.

wenn das Gefäß in starkes Sonnenlicht gebracht wurde, indem die Farbe verblasste, beim Umschütteln wieder erschien, abermals verschwand u. s. w. Nach dem Verdunsten des Aldehyds blieb eine aus Nadeln bestehende, mit einer harzigen Substanz durchsetzte Krystallmasse zurück, die nach dem Waschen mit Aether und Lignoïn rein weiß wurde. Bei Anwendung von 10 g Phenanthrenchinon wurde die Mischung zunächst dunkelbraun und das Insolationsproduct schon ausgeschieden, bevor alles Chinon gelöst war; das Ganze wurde in Petroleumäther eingetragen und die dabei erhaltene braune, halbflüssige Abscheidung mit Benzol behandelt, wobei sie weiß und krystallinisch wurde; die Ausbeute betrug 7 g. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Chloroform bildete das Product flache, weißse, glänzende Nadeln, die getrocknet eine verfilzte Masse mit schwach bräunlichem Schimmer vorstellte. Die Verbindung erwies sich als *Monoacetylphenanthrenhydrochinon*, $C_{14}H_8(OH, O-C_2H_3O)$, indem sie mit Natron Phenanthrenchinon ausschied, während Essigsäure in Lösung blieb; sie ist durch Vereinigung von gleichen Molekülen Chinon und Aldehyd gebildet: $C_{14}H_8O_2 + C_2H_4O = C_{16}H_{12}O_3$. Diese Acetylverbindung ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. nur wenig löslich und in heißen Lösungsmitteln, besonders Chloroform, leicht löslich; mit Essigsäureanhydrid liefert sie die entsprechende *Diacetylverbindung*. — *Paraldehyd* wirkt nur langsam auf Phenanthrenchinon unter Bildung von braunschwarzen Krystallen ein. — *Isovaleraldehyd* liefert unter denselben Bedingungen *Monoisovalerylphenanthrenhydrochinon*, $C_{15}H_8O_3$, welches aus Benzol in aus Nadeln zusammengesetzten Krystallkügelchen sich abscheidet. *Benzaldehyd* liefert *Monobenzoylphenanthrenhydrochinon*, $C_{14}H_8(OH, OC_7H_5O)$, welches weißse, biegsame, verfilzte Nadeln bildet, die gegen 165° zusammensintern und bei 177 bis 178° zur dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Durch Erhitzen mit Sodalösung im Wasserstoffstrome am Rückflusskühler bildete diese Benzoylverbindung eine rothbraune Lösung, aus der beim Erkalten ein blaugrünes Natronsalz sich ausschied; beim Durchleiten eines lebhaften Luftstromes wurde die Flüssigkeit farblos und Phenanthrenchinon fiel aus.

Durch Ansäuern der Flüssigkeit wurde dann Benzoesäure erhalten. Beobachtungen mit Phenanthrenchinon und *Furfur*l, *Salicylaldehyd* oder *Traubenzucker* deuten an, daß auch hierbei esterifizierte Hydrochinone entstehen. — *Anthrachinon*, *Naphtochinon* und *Benzochinon* scheinen mit Aldehyden *Ester des Chinhydrons* zu bilden. — Werden die Mischungen von Phenanthrenchinon mit Aldehyden unter Lösungen von Kupferoxydammoniak und von Kaliumdichromat isolirt, so wird die unter der blauen Lösung angebrachte Mischung fast gerade so schnell, wie im Sonnenlichte verändert; unter der gelbrothen Lösung trat die Reaction 30- bis 40mal langsamer ein.

H. Bergreen¹⁾ hat in weiterer Ausdehnung Seiner²⁾ Versuche über die Wirkungen des *Thiophosgens* dasselbe auch auf einige *organische Verbindungen* reagiren lassen. *Diphenylamin* ergab, wenn es in ätherischer Lösung langsam mit diesem, ebenfalls in Aether gelösten Körper versetzt wurde, *Tetraphenylthioharnstoff*³⁾ vom Schmelzpunkte 196°. — Löst man ferner 5 g Thiophosgen in 25 g thiophenfreiem *Benzol* und trägt in die Lösung in ganz kleinen Portionen 8 bis 10 g fein gepulvertes Aluminium ein, und zwar unter jeweiligem kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, sowie tüchtigem Umschütteln, so erhält man einen Körper, ein nicht krystallisirendes Oel, dessen Analyse auf unreines *Thiobenzophenon* stimmte. Dasselbe liefs sich nicht durch Destillation reinigen, da es sich hierbei zersetzte; es konnte nur durch Versetzen der später noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmten Masse mit Eis und Ausziehen mit Aether im unreinen Zustande gewonnen werden. Durch Einwirkung von Hydroxylamin (2 g Chlorhydrat mit der äquivalenten Menge Kali versetzt) auf dieses Thioketon (1 g in wenig absolutem Alkohol gelöst), erhält man *Diphenylacetoxim*⁴⁾, das durch Zusatz von Wasser zu der vom Alkohol durch Verdampfen befreiten Rohmasse abzuscheiden ist. Wird ferner 1 g des Thiobenzophenons mit wenig

¹⁾ Ber. 1888, 340 bis 352. — ²⁾ Dasselbst, S. 337; dieser JB., S. 536. —

³⁾ JB. f. 1882, 390 f. — ⁴⁾ JB. f. 1882, 758; f. 1883, 611; f. 1884, 844; f. 1886, 670.

Alkohol versetzt und sodann mit frisch destillirtem *Phenylhydrazin* auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 24 Stunden lang erwärmt, so entsteht unter Entbindung von Schwefelwasserstoff *Benzophenonphenylhydrazin*¹⁾. Diese Derivate wurden mit dem Engler'schen sogenannten *Thiobenzophenon*²⁾ nicht erhalten; wonach also das letztere offenbar ein eigentliches Thioketon nicht ist. — Durch Einwirkung von Thiophosgen in ätherischer Lösung, auf mit Aether stark verdünntes *Zinkäthyl*, resultirte ein schwefelhaltiges, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, dessen nähere Untersuchung noch aussteht; eine analoge Verbindung läßt sich in gleicher Weise aus *Zinkmethyl* bereiten. — *Alkohol* resp. *Natriumäthylat* (1 Mol.) reagirt mit Thiophosgen (1 Mol.) derart, daß, wenn man letzteres zu dem Aethylat langsam unter Umschütteln hinzu tropfen läßt, ein hellgelbes, mit Wasser abscheidbares Oel sich bildet, welches wesentlich aus *Chlorthioameisensäure-Aethyläther*, $\text{Cl-CS-OC}_2\text{H}_5$, besteht. Letzteres liefs sich nicht rein daraus erhalten (es siedet wahrscheinlich zwischen 130 und 135°), jedoch durch Ammoniak daraus, entsprechend seiner Constitution, *Xanthogenamid* gewinnen. Wirkt 1 Mol. Thiocarbonylchlorid gegen 2 Mol. *Natriumäthylat* (später unter Erwärmen auf dem Wasserbade), so bildet sich *Thiokohlensäure-Aethyläther*³⁾, entgegen einer Beobachtung von Klason⁴⁾. — Auch mit *Phenol* reagirt Thiophosgen; löst man ersteres in wässriger Natronlauge und giebt danach letzteres hinzu, so erhält man unter lebhafter Erwärmung bis zum Kochen (weshalb gekühlt werden muß) ein beim Erkalten krystallisirendes Oel, *Thiokohlensäure-Phenyläther*, welcher Körper nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weißen, warzenförmigen, bei 97° schmelzenden Krystallen erscheint, die obstartigen Geruch besitzen. — Läßt man auf *Natriumacetessigsäure-Aethyläther* Thiophosgen, das mit der mehrfachen Menge Aether verdünnt ist, durch einen Tropftrichter langsam fließen, so entsteht unter explosionsartiger Heftigkeit

1) Fischer, JB. f. 1884, 1623 f. — 2) JB. f. 1878, 537. — 3) Carlsulfur-dioxydiäthyl, JB. f. 1850, 462; f. 1872, 223. — 4) JB. f. 1887, 1254 (Bildung der Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CS-O Na}$).

Thiocarbonylacetessigsäure-Aethyläther ¹⁾, welcher aus der Reaktionsmasse durch Wasser abgeschieden, sowie aus heissem Alkohol gereinigt werden kann. Der gleiche Körper entsteht aus Thiophosgen mittelst *Kupferacetessigsäure-Aethyläther*. — Ein Versuch, Thiophosgen gegen *Natriummethylacetessigsäure-Aethyläther* reagiren zu lassen, lieferte kein bestimmtes Resultat; *Natriummalonsäure-Aethyläther* gab dagegen mit dem Reagens, welches in ganz analoger Weise darauf, wie auf Natriumacetessigäther, wirkte, *Thiocarbonylmalonsäure-Aethyläther*, $C_2H_5OOC-C(CS)-COOC_2H_5$, welcher letztere analog dem Thiocarbonylacetessigäther abzuscheiden resp. zu reinigen ist. Es zeigt sodann kleine, fleischfarbene Nadeln vom Schmelzpunkte 177 bis 178°. Verseift man diesen Thiocarbonylmalonsäureäther auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali, so erhält man *Thiocarbonylmalonsäure*, $HOOC-C(CS)-COOH$, die indess im reinen Zustande nicht, sondern nur in der Form gewonnen werden konnte, in welcher sie aus dem Rohproduct durch verdünnte Schwefelsäure niediefiel, in Form eines krystallinischen Präcipitats. Dasselbe zersetzt sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoff beim Umkrystallisiren; löst man es in wenig Ammoniak und versetzt mit Silbernitrat, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so erhält man das *Silbersalz*, $AgOOC-C(CS)-COOAg$, das zur Reinigung mittelst der Wasserstrahlpumpe abzusaugen, mit Wasser, Alkohol und Aether abzuwaschen und über Schwefelsäure zu trocknen ist. Gegen das Licht erweist sich dieses Salz ziemlich beständig, bei wenig erhöhter Temperatur verpufft es jedoch bereits. — Lässt man Thiophosgen auf das Natriumderivat des *Desoxybenzoin*s einwirken, welche Reaction derjenigen mit Natracetessigäther analog vor sich geht, so bildet sich *Thiocarbonyldesoxybenzoin*, $C_{15}H_{19}OS$, welches aus der Reaktionsmasse am besten auf die Weise isolirt wird, dass man die sich ausscheidende Substanz (den neuen Körper neben Kochsalz) abfiltrirt, durch Waschen mit Wasser daraus das Kochsalz, mit Aether unangegriffenes Desoxybenzoin entfernt und den Rest derart umkrystallisirt, dass

¹⁾ Thiocarbonylacetessigäther, JB. f. 1877. 685.

man ihn in heissem Chloroform aufnimmt, der Lösung bis zur Trübung Alkohol hinzufügt, nunmehr auf dem Wasserbade bis zur völligen Klärung erwärmt und endlich langsam erkalten läßt. Man erhält sodann schöne, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 285 bis 286°, die in Aether, Schwefelkohlenstoff, heissem Alkohol und Ligroin sehr schwer löslich sind. Bringt man eine Spur davon in concentrirte Schwefelsäure, so entsteht eine tiefblauviolette Färbung. — Endlich liefs Er Thiophosgen auch gegen *Natriumbenzoylessigsäure-Aethyläther* reagiren, wodurch unter einfacher Reaction *Thiocarbonylbzoylessigsäure-Aethyläther*, $[C_6H_5-CO-C(CS)-COOC_2H_5]_x$, entstand, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 162 bis 164°, die aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt werden können, sowie in concentrirter Schwefelsäure unverändert (durch Wasser daraus fällbar) löslich sind.

Cyanverbindungen und Verwandtes.

G. W. Blythe¹⁾ versuchte, *Arsencyanid* durch Erhitzen von Arsenchlorid mit Quecksilberchlorid in einer mit Vorlage versehenen Retorte zu erhalten: eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche Blausäure sehr ähnlich war, destillirte über, wurde aber in Berührung mit der etwas feuchten Vorlage zersetzt, indem ein weisses Pulver sich abschied; Blythe vermuthet, daß Arsencyanid gebildet worden ist, um wieder von dem Wasser zersetzt zu werden. — Bei der Destillation von arseniger Säure mit Blausäure oder concentrirter Cyankaliumlösung ging nur Blausäure über.

J. H. Manning²⁾ theilte Beobachtungen über die Zersetzung des *Cyankaliums* mit. Im Gegensatze zu v. d. Pfordten³⁾ zeigt Er, daß Kohlensäure, obwohl sie die Zersetzung

¹⁾ Chem. News 57, 245. — ²⁾ Am. Chem. J. 10, 235. — ³⁾ JB. f. 1885, 585.

einer Cyankaliumlösung beschleunigt, hierfür nicht nothwendig anwesend sein muß, daß vielmehr auch bei Abwesenheit von Kohlensäure bisweilen Decomposition eintritt, wobei wahrscheinlich Spuren von organischen Stoffen wirksam sind.

Raoult Varet¹⁾ hat das Verhalten des Cyanzinks gegen einige Chloride untersucht. Eine bis auf 50 und 60° erhitzte concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid (14 g) wurde mit Cyanzink (6 g) versetzt, hiernach in der gebildeten Lösung eine neue Quantität Quecksilberchlorid gelöst und dann mit überschüssigem Zinkcyanid geschüttelt und filtrirt. Das Filtrat lieferte über Schwefelsäure große, durchsichtige, prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Zn Cy}_2 \cdot \text{Hg Cy}_2 \cdot \text{Hg Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ welche sehr leicht in Wasser löslich sind und bei 100° das Krystallwasser verlieren; mit gasförmigem Ammoniak behandelt, verlieren sie Wasser unter Aufnahme von Ammon und in wässrigem Ammoniak, durch Erwärmung, gelöst, liefern sie nach Erkalten der Lösung die Verbindung $(\text{Zn Cy}_2 \cdot \text{Hg Cy}_2 \cdot \text{Hg Cl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3)$ in Krystallwarzen; diese Verbindung wird durch Wasser zersetzt, verliert Ammoniak an der Luft und ist in Ammoniakwasser in der Kälte schwer, durch Erhitzen leicht löslich. Mit Jodkalium liefert ihre wässrige Lösung zuerst einen Niederschlag von Cyanzink, später von Quecksilberjodid. — Wird die ammoniakalische Lösung des erstgenannten Salzes mit einem Kupferstumpf versetzt, und dieser mit Quecksilber bedeckt, so scheidet die Lösung nach einigen Tagen blane Nadeln aus, welche Zink, Kupfer und Quecksilber enthalten; nur das an Chlor gebundene Quecksilber ist ausgefällt worden. Dieses Verhalten bestätigt die für das Salz angegebene Formel, während die Formel $(\text{Hg Cy}_2)_2 \cdot \text{Zn Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nicht möglich ist. — Gießt man auf Cyanzink eine Lösung von Kupferchlorid, so wird unter Wärmeentwicklung Kupfercyanid gebildet und Cyangas entwickelt; auf diese Weise läßt sich bequem Cyan darstellen; werden im Oelbade gleiche Aequivalente Cyanzink und Kupferchlorid trocken erhitzt, so fängt bei 150° Cyanentwicklung an; diese ist bei 160 bis 170°

¹⁾ Compt. rend. 106, 1080.

regelmäßig. Mit Cyaniden von Alkalien, alkalischen Erden oder anderen Metallen giebt Cyanzink keine Verbindungen.

Derselbe¹⁾ untersuchte die *Einwirkung des Cyanquecksilbers auf Kupfersalze*; während Cyanalkalimetalle mit Kupfersalzen unter Bildung von Kupfercyanür Cyangas entwickeln, zeigt Cyanquecksilber ein etwas anderes Verhalten, indem es mit den *sauerstoffhaltigen Kupfersalzen*, wie das Sulfat, Nitrat u. s. w. Doppelsalze liefert, ohne dafs Cyan entwickelt wird; mit den *Halogenverbindungen des Kupfers* liefert es *in der Kälte* efflorescirende Salze, wie $2\text{HgCy}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HgCy}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, deren Lösung bei circa 35° Cyan entwickelt. In der Hitze werden Doppelsalze des Kupfercyanürs unter Cyanentwicklung gebildet.

Edgar J. Reynolds²⁾ untersuchte die *Einwirkung von Brom auf Ferricyankalium*. Ferricyankalium mit Jod im Rohr auf 100° und 120° erhitzt, lieferte Kaliumjodid, Cyanjodid, Kaliumsuperferricyanid und Berlinerblau; Brom wirkte vollständiger zersetzend, indem gar kein Kaliumsuperferricyanid gebildet wurde; erhitzt man Brom (40 g) mit Kaliumferricyanid (20 g) in gesättigter Lösung am Rückflusskühler bis zum Kochen während 5 bis 6 Stunden, so erhält man eine schwarze Substanz, die nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser sowie nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{Cy}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zeigt; die *Verbindung* ist ein undeutlich krystallinisches, hartes, schwarzes Pulver, welches weniger hygroskopisch als Berlinerblau ist und mit Kalihydrat in Ferrihydrat, Ferro- und Ferricyankalium zersetzt wird. Aus der Farbe der Eisencyanverbindungen geht hervor, dafs diese um so dunkler werden, je mehr Cyan sie enthalten. Die schwarze Substanz wird von concentrirter Salzsäure bei fortgesetzter Digestion gelöst, indem Ferri- und Ferrochlorid gebildet werden; von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird sie in eine weisse Masse verwandelt, die beim Zusatz von Wasser eine blaue Substanz liefert. Kochende concentrirte Schwefelsäure löst die schwarze Verbindung vollständig auf; auch diese Lösung giebt mit Wasser eine blaue Substanz. — Chlor

¹⁾ Compt. rend. 107, 1001. — ²⁾ Chem. soc. J. 53, 767.

und Brom bilden bei fortgesetzter Einwirkung Berlinerblau; an der Luft geht die Verbindung Fe_3Cy_6 nach und nach in Berlinerblau über, indem wahrscheinlich die Feuchtigkeit darauf zersetzend wirkt: $3\text{Fe}_3\text{Cy}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2\text{Cy}_{12} + 6\text{HCy}$; sie liefert beim Erhitzen Cyan und in Gegenwart von Wasser Cyanwasserstoff neben Ammon. Die Constitution der Verbindung Fe_3Cy_6 wird nicht der des Magneteisensteins analog angenommen, sondern als im Sinne der Formel $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}_3\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}_2(\text{Fe}_2\text{Cy}_{12})_2$ betrachtet.

Martin Freund¹⁾ untersuchte das *Ferrocyanäthyl*; nach Buff²⁾ sollten aus einer absolut alkoholischen, mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Ferrocyanwasserstoff sich Krystalle der Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bilden, welche durch Lösen in Alkohol und Fällen durch Aether die Substanz $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Buff) lieferte; beim Stehen über Kalk giebt dieser Körper nicht, wie Buff annimmt, Ferrocyanäther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$, sondern Ferrocyanwasserstoff, H_4FeCy_6 ; die erstgenannte Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kann vielleicht als Chlorhydrat eines Imidoäthers, $\text{H}_4\text{FeC}_6[(-\text{NH}) \cdot (-\text{OC}_2\text{H}_5)_6] \cdot 2\text{HCl}$, betrachtet werden, welcher die Ueberführbarkeit in Ferrocyanwasserstoff besser erklärt; diese Auffassung wird auch dadurch bestärkt, daß die Verbindung beim Erwärmen auf 40 bis 50° im trockenen Luftstrom alles Chlor als Salzsäure abgiebt; mit Ammon entsteht unter Abspaltung von Alkohol Bunsen's Doppelsalz, $(\text{NH}_4)_4\text{FeCy}_6 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$. — Entsprechende *Methyl*-, *Propyl*- und *Amyl*verbindungen wurden mit Anwendung der entsprechenden Alkohole erhalten. — *Ferrocyanäthyl*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$, kann aber aus gefälltem, mit Alkohol ausgewaschenem, nicht getrocknetem Ferrocyan Silber durch einstündiges Erhitzen mit Jodäthyl erhalten werden; es bildet rhombische Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind, während sie nicht von Aether gelöst werden, und bei 212 bis 214° unter Bildung von Aethylisonitril sich zersetzen. Aus einer Mischung von fein gepulvertem, rothem Blutlaugensalz und Alkohol

¹⁾ Ber. 1888, 931. — ²⁾ JB. f. 1854, 378.

wurden durch Sättigung mit Chlorwasserstoff schöne Krystallnadeln erhalten.

Derselbe¹⁾ nimmt an, daß das von v. Than²⁾ beschriebene *Platincyannäthyl*, $2(C_2H_5Cy).PtCy_2.2H_2O$, aus welchem die Verbindung $2(C_2H_5Cy).PtCy_2$ sich nicht darstellen liefs, nach seinem chemischen Verhalten nicht als Platincyannäthyl, sondern als die Verbindung $2(NH=CH-OC_2H_5).PtCy_2$ oder $2(HCN).PtC_2(NH_2)(OC_2H_5)_2$ aufzufassen ist; durch Wasser wird die Verbindung in Platincyannwasserstoff und Alkohol zerlegt, und durch trockenes Ammoniakgas geht sie in Platincyannammoniak über (vergl. die oben, S. 716, erwähnte Ferrocyanverbindung).

Theodor Wilm³⁾ berichtigte Seine früheren Angaben⁴⁾ über das chemische Verhalten des *Kaliumplatincyannürs*. Die von ihm angegebenen Verbindungen $(2KCy.PtCy_2.3H_2O)_3.R$, worin $R = HNO_3$ oder H_2O_2 , und $(2KCyPtCy_2.3H_2O)_6.O$ existiren nicht; die unter diesen Formeln beschriebenen Verbindungen bestehen wesentlich aus der Verbindung $(2KCyPtCy_2.3H_2O)_3Cl$, indem Verfasser früher einen Chlorgehalt des Ausgangsproductes $2KCyPtCy_2$ übersah. Selbst bei Anwendung von reinem Gmelin-salz wurden die genannten Verbindungen nicht erhalten; bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd bilden sich Producte, die den durch Elektrolyse erhaltenen in ihrer Zusammensetzung nahe stehen; dabei wird ein *Kaliumplatincyannüracyanid*, $3(2KCy.PtCy_2).KCy.PtCy_3$, gebildet; die Chlorverbindung betrachtet Wilm der Formel $2(2KCy.PtCy_2)2KCyPtCy_3Cl.9H_2O$ gemäß zusammengesetzt.

Derselbe⁵⁾ berichtete über *Kaliumplatincyamid*, das bei der Einwirkung von Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure, sowie vom nascirenden, elektrolytischen Sauerstoff auf Platincyannkalium immer die Verbindung $KCy.PtCy_3$ bildet, welche sich sogleich mit 3 Mol. Gmelin-salz $(2KCy.PtCy_2)$ vereinigt und dabei das Salz $3(2KCy.PtCy_2).KCy.PtCy_3$ (s. o.) bildet; Wasserstoffsuperoxyd allein wirkt nicht ein; Schwefelsäure allein wirkt nicht oxydirend, sondern giebt andere Producte.

¹⁾ Ber. 1886, 937. — ²⁾ JB. f. 1858, 235. — ³⁾ Ber. 1888, 1434. —

⁴⁾ JB. f. 1887, 635. — ⁵⁾ Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 20 [1], 444.

T. H. Norton¹⁾ berichtete über einige *neue Nitroprusside*. *Cadmiumnitroprussid*, $\text{Cd Fe Cy}_3 (\text{NO})$, wurde von Carrie E. Joslin untersucht; es liefs sich beim Zusatz von einer Cadmiumnitratlösung zu einer concentrirten Lösung von Nitroprussidkalium als fleischfarbenes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten; in concentrirter Salzsäure wird es zu einer granatfarbigen Flüssigkeit gelöst und es verträgt längere Zeit Kochen mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure; von Ammon und von Alkalien, oder von Licht und Luft wird es nicht angegriffen; bei 290° wird es zersetzt; sein spec. Gewicht ist 2,06 bei 17° . *Mercuronitroprussid*, $\text{Hg}_2 \text{Fe Cy}_3 (\text{NO})$, hat Joslin aus Mercuronitrat und Nitroprussidkalium als amorphen Niederschlag erhalten; es wird allmählich an der Luft und dem Licht zersetzt; sein spec. Gewicht ist 3,9 bei 17° ; bei 90° wird das Salz grau, bei 120° schwarz. *Kobaltnitroprussid*, $\text{Co Fe Cy}_3 (\text{NO})$, wurde von C. F. Windisch aus Kobaltsulfatlösung mit concentrirter Natriumnitroprussidlösung als wasserhaltiges krystallinisches Pulver erhalten, welches bei 105° unter tiefer Blaufärbung Wasser verliert; beim Abkühlen nimmt es wieder sein ursprüngliches Aussehen an, indem es Wasser absorbirt; es ist instabil und wird bei 170° decomponirt. *Nickelnitroprussid*, analog der Kobaltverbindung dargestellt, bildet ein wasserhaltiges, schmutzig-graues Pulver, welches bei 105° Wasser verliert und dunkelgrün wird; bei 160° wird es vollständig zersetzt, ist aber auch bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig und läfst sich schwer genau analysiren.

H. N. Warren²⁾ untersuchte einige *knallsaure Salze*. Als Ausgangsmaterial der Untersuchung diente gewöhnliches Knallsilber; dieses wurde in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit Kupferspänen digerirt, wobei grünes *Kupferfulminat* erhalten wurde; die wässerige Lösung dieser Verbindung danach in ein auf der einen Seite durch ein poröses Diaphragma geschlossenes Rohr gebracht und mittelst Wasserstoff in stat. nasc. reducirt, indem das Rohr mit einem Daniell'schen Elemente verbunden wurde, dessen negativer Pol durch eine Platinelek-

¹⁾ Am. chem. J. 10, 222. — ²⁾ Chem. News 57, 255.

trode mit der Innenseite des Rohres in Verbindung stand. Nachdem das Kupfer ausgeschieden war, enthielt die Lösung ausser bedeutenden Mengen von Blausäure und Ammon deutliche Mengen von *Ammoniumfulminat*, welches bei Digestion mit Silbercarbonat Knallsilber lieferte. Das Kupferfulminat gab, mit überschüssigem Ammon behandelt, *Cuprammoniumfulminat* in tiefblauen Krystallen; getrocknet und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, lieferte diese Verbindung ausser Schwefelkupfer nur Harnstoff und Rhodanammonium. — Wenn *Siliciumfluorid* über *Knallsilber* geleitet wurde, entstanden grosse Mengen Fluorsilber und ein beim Entzünden sehr heftig explodirendes Gas. Chlor, Brom und Jod lieferten mit Knallsilber *Chlorpikrin* und andere damit verwandte Verbindungen.

Peter Klason¹⁾ berichtete über *Persulfocycansäure* und *Dithiocycansäure*. Persulfocycansäure²⁾ wird durch Zusatz von 1 Liter 35- bis 40 procentiger Salzsäure zu einer Lösung von 1 kg Rhodanammonium in 650 ccm Wasser erhalten; nach zweitägigem Stehen wird die Persulfocycansäure abgesaugt, gewaschen und getrocknet; die Ausbeute beträgt circa 300 g; aus der Mutterlauge wird nicht mehr Persulfocycansäure, sondern durch Neutralisation, Verdampfung bis zur Trockne und Erhitzen, Melamverbindungen erhalten; bei 110° getrocknet, enthält die auf genannte Weise dargestellte Persulfocycansäure etwas *Dithiocycansäure*; sie kann wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht aus Wasser, Alkohol oder Aether, sondern, obgleich schwer, aus heisser 60 procentiger Essigsäure krystallisiren und läßt sie sich durch wiederholte fractionirte Krystallisation in schwer lösliche, krystallinische, reine Persulfocycansäure nebst einer weniger schwefelhaltigen Substanz, welche annähernd den Schwefelgehalt der Dithiocycansäure besitzt, theilen. Die rohe Persulfocycansäure enthält durchschnittlich 10 bis 15 Proc. Dithiocycansäure, u. z. um so weniger, je concentrirter die Rhodanwasserstoffsäure beim Uebergang in Persulfocycansäure ist; ganz rein wird die Persulfocycansäure aus ihrem Baryumsalz durch Vermischen warmer Lösungen

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 366. — ²⁾ Vgl. Glutz, JB. f. 1870, 412.

von diesem mit Salzsäure bereitet; die erhaltene Säure wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus 60procentiger Essigsäure krystallisirt; Glutz' Verfahren¹⁾ führt nicht ganz zum Ziel, da auch bei diesem Dithiocycansäure gebildet wird, deren Salze bei Anwesenheit von Persulfocycansäure beständiger werden. Die durch Destillation einer Aetherlösung von Rhodanwasserstoffsäure erhaltene Persulfocycansäure ist viel reicher an Dithiocycansäure und zeigt ein abweichendes Verhalten; sie ist z. B. löslicher in Aether, Alkohol und Weingeist, ohne wieder auszukrystallisiren. Persulfocycansäure läßt sich in *Persulfocycanglycolsäure* überführen; Dithiocycansäure bildet keine analoge Verbindung. Klason parallelisirt den früher von ihm erwähnten Uebergang des Wasserstoffsäures, CSNH, in Thiocycansäure mit den von Hantzsch und Hermann²⁾ bei Derivaten des Succinylbernsteinsäureesters nachgewiesenen Uebergängen. Die gewöhnliche Persulfocycansäure ist Isopersulfocycansäure, für welche Klason den synonymen Namen „Xanthanwasserstoff“ beizubehalten vorschlägt; sie krystallisirt aus ihren Lösungen in hübschen, gelben, dichroitischen Prismen; wenn dithiocycansäurehaltig, krystallisirt sie weniger gut; Glutz (l. c.) hat schon die Constitutionsformel,

CS-NH-CS-S-NH, angegeben; durch Behandeln mit Anilin liefert sie außer *Phenyldithiobiuret* sehr viel Rhodanwasserstoffanilin. Jod wirkt darauf nicht oxydirend; Ammon analog den Alkalien; diese zersetzen den Xanthanwasserstoff zum Theil in Dithiocycansäure und Schwefel; die erste löst wieder den Schwefel auf und bildet *normale Persulfocycansäure*, deren Salze demnach in Lösung sich zusammen mit den dithiocycansäuren finden. Zur Darstellung der normalen Persulfocycansäure werden krystallisiertes Barythydrat (100 g), rother Xanthanwasserstoff (5 g) und Wasser (300 g) gemischt, die Masse bei gelinder Wärme zur Lösung des Schwefels digerirt und dann im Wasserbade concentrirt; beim Erkalten scheidet sich persulfocycansaures Baryum aus, welches zu lösen ist; die Lösung wird bis zum Entfärben mit Thierkohle behandelt und wieder im Vacuum concentrirt, wobei das Baryt-

¹⁾ JB. f. 1870, 412. — ²⁾ Dieser JB.: Säuren der Fettreihe.

salz als weißes Krystallmehl erhalten wird. Dieses Salz liefert in Lösung mit Salzsäure sogleich Xanthanwasserstoff; wird diese Reaction bei 0° ausgeführt, so krystallisirt in der ersten Zeit nichts heraus; beim Schütteln mit Aether löst dieser die freigemachte Persulfocyanssäure; beim Abdampfen dieser Lösung in niedriger Temperatur krystallisirt Xanthanwasserstoff aus; demnach ist die normale Persulfocyanssäure eine farblose, in Aether und Wasser leicht lösliche Säure, die im freien Zustande äußerst leicht in die isomere Xanthanwasserstoffsäure übergeht, welche gelb und in Wasser und Aether schwer löslich ist. Wenn die oben erwähnte Formel für Xanthanwasserstoff gültig ist, dann repräsentirt die Formel $\text{HSC}=\text{N}_2-\text{CSHS}$ die normale Persulfocyanssäure; wenn für Isodithiocyanssäure die Formel $\text{CS}=(\text{NH})_2=\text{CS}$ angenommen wird, so ist die normale Dithiocyanssäure $\text{HSC}=\text{N}_2=\text{CSH}$. Die normale Persulfocyanssäure steht in derselben Beziehung zu Thiophen, wie Thiocyanssäure zum Benzol; Persulfocyanssäure und Xanthanwasserstoff verhalten sich wahrscheinlich zu einander wie Benzol zu Hexamethylen; daher nimmt Klason in der Persulfocyanssäure dieselben unvollständigen centralen Bindungen an, wie Baeyer im Benzol annimmt. — Die persulfocyanösen Salze sind entweder leicht löslich und schwer krystallisirbar, oder unlöslich; die Lösungen der ersteren Art entfärben Jodlösung (1 Mol. Säure auf 2 At. Jod), indem ein weißer Niederschlag, vielleicht ein Disulfid der Säure, gebildet wird; Kaliumpermanganat wird ebenfalls entfärbt, indem auf 1 Mol. Säure 8 At. Sauerstoff verbraucht werden; 2 At. Schwefel werden zu Schwefelsäure oxydirt. Das Baryumsalz krystallisirt leicht. In den Lösungen der Alkalisalze giebt Kupfersulfat grüne, Blei- und Wismuthsalze geben gelbe, Silbersalze weiße Niederschläge, welche in überschüssigem Kalisalz unlöslich sind. Cadmium-, Zink-, Quecksilber-, Kobalt-, Nickel- und Eisenoxydsalze geben Niederschläge, welche in Kalisalz löslich sind, Eisenchlorid giebt einen schwarzen Niederschlag, der allmählich weiß wird. Persulfocyanöses Baryum, $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}, \text{Ba} . 4\text{H}_2\text{O}$, bildet eine mehlig, fein krystallinische Masse, die ziemlich leicht löslich ist; die Lösung ist nicht sehr beständig und wird beim Erhitzen in $\text{BaC}_2\text{N}_2\text{S}_2 + \text{S}$ zersetzt; das Salz verliert

bei 110° 3 Mol. Wasser, gegen 150° das vierte. Das *Kaliumsalz*, aus dem Barytsalz mit Kaliumcarbonat erhalten, ist eine compacte, zerfließliche Masse; das *saure Kaliumsalz*, $\text{KHC}_4\text{N}_2\text{S}_4\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, durch Digeriren einer alkoholischen Kalilösung mit etwas überschüssigem Xanthanwasserstoff in der Kälte erhalten, bildet schöne, gelbe, nicht umkrystallisirbare Krystalle. Das *Calciumsalz*, analog dem Baryumsalz dargestellt, ist ungemein leicht löslich; das gelbe, unlösliche *Bleisalz* wird aus dem Baryumsalz und Bleizucker erhalten; das *Silbersalz*, aus dem Baryumsalz und Silbernitrat, ist im Gegensatz zum Xanthansilber sehr beständig. *Persulfocyanäure-Aethyläther*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_4$, wird dargestellt, indem 2 Mol. Kalihydrat in dem doppelten Gewicht Wasser mit 1 Mol. Xanthanwasserstoff eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, dann mit Alkohol und 2 Mol. Jodäthyl versetzt und im Wasserbade drei Stunden gekocht werden; nach Abdestillation des Alkohols wird durch Wasser ein rhodanäthylhaltiges Oel abgeschieden, welches nach wiederholter Destillation im Vacuum und Behandlung mit Thierkohle farbloses und stark lichtbrechendes persulfocyanäures Aethyl liefert; dieses besitzt schwach süßlichen Geschmack und das spec. Gewicht 1,2544 bei 18°. Es siedet (im Vacuum ohne Zersetzung) bei 190°, geht auch mit Wasserdampf über und ist beständig gegen Ammoniak; es ist eine schwach basische Verbindung, wird aus stark salzsaure Lösung durch Wasser gefällt, durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr zersetzt und mit alkoholischem Kali in persulfocyanäures Kali und Mercaptan gespalten; demnach ist die Gruppe C_2H_5 an Schwefel gebunden. Die Ester der Persulfocyanäure sind, im Gegensatz zu den Salzen, sehr beständig. — *Persulfocyanoglycolsäure*, $\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, wird dargestellt, indem 1 Mol. Xanthanwasserstoff mit einer Lösung von Kalihydrat (2 Mol.) eine Zeit lang umgeschüttelt wird und dann 2 Mol. monochlor-essigsäures Natron zugefügt werden; nach Erwärmen auf dem Wasserbade und danach Zusatz von Salzsäure krystallisirt die Säure beim Erkalten aus, welche man aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis sie schneeweiss wird, sie ist sehr beständig, beinahe unlöslich in kaltem Wasser, leicht

löslich in siedendem Wasser, bildet lange, dünne, schräg abgeschnittene Tafeln, schmilzt unter Zersetzung bei 177° und liefert, mit Salzsäure im Rohr erhitzt, unter anderem Thioglycolsäure. Ihre Verbindungen sind farblos. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar; das *Baryumsalz* enthält 3 Mol. Wasser und bildet lange Prismen, die schwer löslich sind und leicht verwittern; das *Calciumsalz* ist leichter löslich und enthält $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; das *Zinksalz* enthält 1 Mol. Wasser, ist krystallinisch und schwer löslich; das *Cadmiumsalz* zeigt kleine, besenartig geordnete Prismen, die schwer löslich und wasserfrei sind; das *Kupfersalz* bildet schwer lösliche, blaue Nadeln, die, an der Luft getrocknet, circa 6 Mol. Wasser enthalten. *Persulfocyanglycolsäure-Aethyläther*, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure erhalten, bildet eine farblose, beinahe geruchlose, dickliche, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit; mit Ammon liefert diese Aethylverbindung das *Amid* in dünnen, bei 125° schmelzenden Prismen. — Die von Fleischer¹⁾ mit dem Namen *Dithiocyansäure* beschriebene Verbindung repräsentirt die Isoform der Säure; roher Xanthanwasserstoff besteht durchschnittlich aus 16,19 Proc. C, 1,37 Proc. H, 19,12 Proc. N und 63 Proc. S, und enthält demnach circa 9 Proc. Dithiocyansäure; noch reicher an dieser Säure wird er durch Destillation einer Aetherlösung von Rhodanwasserstoff oder durch Versetzen einer gesättigten Rhodanammoniumlösung mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration erhalten²⁾. Die Lösungen der dithiocyansäuren Salze liefern durch Zusatz einer Säure eine intensiv gelbe, klebrige, allmählich erhärtende Masse von *Iso-dithiocyansäure*; diese enthält Xanthanwasserstoff. *Normale Dithiocyansäure* liefert farblose Salze; die löslichen derselben geben mit Eisenchlorid, wie die Rhodansalze, eine dunkelrothe Färbung; diese verschwindet jedoch schnell, die Lösung wird gelb und ein grauweißer Niederschlag gebildet; die erwähnten Salze enthalten immer Persulfocyansäure. Mit Barythydrat behandelt, liefert Xanthanwasserstoff Schwefel, dithiocyansäures Baryum und 10

1) JB. f. 1875, 239. — 2) Vgl. Hermes, JB. f. 1866, 294.

bis 25 Proc. persulfocyan-saures Baryum; die letzteren Salze werden schwierig durch Krystallisation von einander getrennt; je mehr Wasser bei der Reaction anwesend ist, um so mehr dithiocyan-saures Baryum wird gebildet. Das Kalisalz liefert mit Jodäthyl *Rhodanäthyl*; mit chloressig-sauren Salzen entsteht *Cyanthioglycolsäure*; organische Radicale scheinen nicht das Metall in den dithiocyan-sauren Salzen ersetzen zu können, ohne daß Spaltung in Rhodanverbindungen eintritt; Jod und Permanganat wirken wie bei den persulfocyan-sauren Salzen. Durch freiwillige Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure entstehen somit sowohl Xanthanwasserstoff als Isodithiocyan-säure; wahrscheinlich wird Rhodanwasserstoff zuerst zu normaler Dithiocyan-säure polymerisirt, welche entweder direct in Isosäure umgewandelt wird oder durch Aufnahme von Schwefel aus dem Wasserstoffslenöl in normale Persulfocyan-säure übergeht; diese wird von selbst in die Isoform, den Xanthanwasserstoff, verwandelt; das Wasserstoffslenöl wird zu Cyanwasserstoff reducirt.

A. Fock¹⁾ untersuchte die Krystallformen einiger *Cyanurverbindungen*²⁾. *Cyanurchlorid*, $C_3N_3Cl_3$, ist monosymmetrisch. $a : b : c = 1,0176 : 1 : 1,5010$, $\beta = 83^\circ 50'$. Beobachtete Formen: $0P$, αP , Px , $+Px$; die Flächen sind anfangs glänzend, nach kurzer Zeit aber trübe; $+Px$ hält sich längere Zeit glänzend als die übrigen; spaltbar vollkommen nach $+Px$. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur symmetrischen: $2E = 28^\circ 0'$ für Natriumlicht. *Isodimethylcyanursäure*, $C_3N_3O_3H(CH_3)_2$, zeigt monosymmetrische, dünne Blättchen nach der Basis; die Krystalle sind nach der Orthodiagonale verlängert; von den Randflächen war ∞Px meßbar; $a : c = 76^\circ 30'$; die optische Axenebene ist gleich der Symmetrieebene, die erste Mittellinie steht fast normal zur Basis. Scheinbarer Axenwinkel ca. 80° . — *Isodiäthylcyanursäure*, $C_3N_3O_3H(C_2H_5)_2$, ist hexagonal, rhomboëdrisch-tetartoëdrisch. $a : c = 1 : 0,8675$. Beobachtete Formen: αR , $\frac{2P2}{2}$ (selten) $\frac{3P^{1/2}}{4}$;

¹⁾ Zeitschr. Kryst. 14, 52 bis 57. — ²⁾ Vgl. Hofmann, JB. f. 1886, 515 ff.

sie bildet kleine Nadeln, von denen einzelne an beiden Enden ausgebildet waren. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet; die optische Untersuchung war nicht durchführbar. — *Normales Trimethylecyanurat*, $C_3N_3(OCH_3)_3$, erscheint in rhombischen, langprismatischen, farblosen Krystallen; beobachtete Formen: ∞P , $\infty \check{P} \infty$, $0P$. Der Prismenwinkel $(110):(1\bar{1}0)$ wurde zu $59\frac{1}{2}$ bis $60\frac{1}{2}^\circ$ gefunden; es ist spaltbar nach $0P$. Die optische Axenebene ist $0P$; die erste Mittellinie = Axe c ; der optische Axenwinkel ist sehr klein. — *Trimethylisocyanurat*, $C_3O_3N_3(CH_3)_3$, ist monosymmetrisch, $a:b:c = 1,1606:1:0,6092$; $\beta = 69^\circ 34'$. Beobachtete Formen: $\infty P \infty$, $\infty \check{P} \infty$, ∞P , $\infty P2$, $P \infty$; es bildet kleine, farblose Krystalle von kurz prismatischem Habitus; eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Dieser Ester ist früher von Nicklés¹⁾ gemessen worden; Rammelsberg²⁾ beschreibt ihn als rhombisch. — *Isotriäthylecyanurat*, $C_3N_3O_3(C_2H_5)_3$, ist rhombisch, $a:b:c = 0,9719:1:0,9325$. Beobachtete Formen: $\infty \check{P} \infty$, ∞P , $\infty \bar{P}2$, $\check{P} \infty$, $\frac{1}{2}\check{P} \infty$, $\bar{P} \infty$; es zeigt kleine Krystalle von prismatischem, gut spiegelndem Habitus; spaltbar nach $\infty \check{P} \infty$; die optische Axenebene = (001) ; die erste Mittellinie = Axe b ; $2E = \text{circa } 60^\circ$. Die Verbindung ist früher von Nicklés und Rammelsberg³⁾ unvollständig beschrieben worden. — *Normales Trimethylsulfocyanurat*, $C_3N_3(SCH_3)_3$, erscheint hexagonal; in den beobachteten Formen $0P$, ∞P als kleine, schwache gelbliche Krystalle von kurz prismatischem Habitus, deren Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis ist; die durch Spalten leicht zu erhaltenden Blättchen zeigen zwischen gekreuzten Nicols die Interferenzerscheinungen der einaxigen Krystalle.

Ad. Claus und O. Putensen⁴⁾ haben Beiträge zur Kenntniss der *cyanursauen Salze* geliefert. — Um zu entscheiden, ob die Zusammensetzung der mittelst ammoniakalischer Kupferoxydlösung und Cyanursäure gebildeten amethyst- oder pfirsichblutrothen Niederschläge eine constante sei oder nicht, wurden

¹⁾ Compt. rend. des trav. chim. par Laurent et Gerhardt, 1849, 532. — ²⁾ Handb. d. krystallogr. Chemie, 2. Aufl., 2, 252. — ³⁾ A. a. O. — ⁴⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 208.

siedend heisse Lösungen von Cyanursäure und Kupfersulfat in verschiedenen Mengenverhältnissen und unter Zusatz verschiedener Mengen Ammoniak zusammengegossen, die Lösungen zur Krystallisation gebracht und die entstandenen Salze analysirt. In der ersten Versuchsreihe wurde nicht mehr Ammon genommen als nöthig, um den grünblauen Niederschlag von Kupferhydroxyd wieder zu lösen; auch die Cyanursäure wurde nur mit wenig überschüssigem Ammon versetzt; in sechs Versuchen wurden auf je 1 g Cyanursäure 1 bis 6 g Kupfersulfat genommen; in sechs anderen auf je 1 g Kupfersulfat 2 bis 7 g Cyanursäure; der Niederschlag enthielt mehr oder weniger Cyanursäure, welche durch Kochen mit Alkohol am Rückflaskühler und schnelles Filtriren, sowie Auswaschen mit heissem Alkohol sich entfernen liess, wonach das Salz auf Thonplatten getrocknet wurde. Es entstand immer dasselbe *Kupfersalz*, $(C_3N_3)_2[(OH)_2, (ONH_4)_2, O_2Cu]$. Bei Anwendung verschiedener Mengen von Kupfersulfat und Cyanursäure, sowie einer grösseren Menge Ammoniak hatte das Salz eine dunklere Farbe, aber ganz dieselbe Zusammensetzung; seine Nüance hängt nur von der Concentration der Lösungen ab; aus verdünnter Lösung scheiden sich violette Krystalle aus. — Ein *ammoniakreicheres Kupferdoppelsalz*, $(C_3H_3)_2[OH, (ONH_4)_3, O_2Cu]$, entstand durch Uebergiessen und Kochen des oben erwähnten Salzes mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak, wobei zuletzt vollständige Lösung eintrat, und nach einigen Tagen das neue Salz in kleinen, an einem Ende warzenförmig zusammenhängenden, violetten Nadeln vollständig sich ausschied, welches nach Abfiltriren mit verdünntem Ammon gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurde. — Mit concentrirtem Ammon übergossen, wandelte das ursprüngliche Salz sich in der Kälte in ein schön blaues, noch ammonreicheres Salz, $(C_3N_3)_2(ONH_4)_4O_2Cu$, um, welches über Schwefelsäure oder an der Luft 1 Mol. NH_3 verlor. — Ein Salz von der Formel $(C_3N_3)_2[(OH)_3, ONH_4, O_2Cu]$ und ein cyanursaures Kupfer, $(C_3N_3)_2[(OH)_4, O_2Cu]$, gelang es nicht zu gewinnen. — *Basisch cyanursaures Kupfer*, $(C_3N_3)(OCuOH)_5 \cdot 3H_2O$, wurde gebildet, wenn das cyanursäure Kupferoxyd-Ammoniak längere Zeit in einem Kolben mit Wasser gekocht wurde, bis die Farbe des

Niederschlag homogen grün erschien; nach dem Abfiltriren und Trocknen hat man das erwähnte, nicht ganz rein grüne Salz, welches auch durch Ausreiben von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat mit Wasser und Eintragen der breiartigen Masse in eine kochende Lösung von Cyanursäure erhalten wurde. — Beim Kochen einer Cyanursäurelösung mit frisch gefälltem Kupfercarbonat entstand gleichfalls kein einfaches Kupfersalz; wenn zugleich ammonhaltige Luft mitspielte, wurde $(C_3N_3)_2(OH)_4O_2Cu$, $C_3N_3O_3H_3$, $NH_3 \cdot H_2O$ als bläuliches Salz gewonnen. — Durch Umsetzung des „primären Natriumsalzes“ mit der berechneten Menge Kupfersulfat entstand sofort ein graublauer Niederschlag von dem *einfachen cyanursäuren Kupfer*, $C_3N_3(OH)(O_2)Cu \cdot 3H_2O$; die Lösung blieb stark blau gefärbt und lieferte bei der geringsten Erwärmung grünes, basisches Salz. — *Neutrales cyanursäures Kupfer*, $[(C_3N_3)_2O_6Cu_2]_2 \cdot 3H_2O$, wurde durch Vermischen von kalten, verdünnten Lösungen von cyanursäurem Magnesia (siehe unten) und Kupfersulfat als grüner Niederschlag erhalten; das Filtrat lieferte lichtblaue, atlasglänzende Nadeln, später tiefblaue Krystalle und zuletzt farblose Krystalle von Cyanursäure. Das grüne Salz lieferte, mit concentrirtem Ammoniak behandelt, ein tiefvioletttes Salz, $(C_3N_3)(OH)(O_2)Cu \cdot 2NH_3$, und die darüber stehende blaue Lösung enthielt nur Kupferoxydammoniak. — *Uebersaures cyanursäures Magnesium*, $(C_3N_3)_2(OH)_4O_2Mg \cdot C_3N_3O_3H_2 \cdot 3H_2O$, wurde durch Eintragen von Magnesinncarbonat in eine kochende Cyanursäurelösung nach Erkalten als kleine, farblose Nadeln erhalten. — *Cyanursäures Cadmiumoxydammoniak*, $(C_3N_3)_2(OH)_2(OH_4)_2O_2Cd$, liefs sich durch Vermischen ammoniakalischer Lösungen von Cadmiumsulfat und Cyanursäure in der Hitze nach einiger Zeit als fein krystallinisch, farblos und wasserfrei bereiten. — *Cyanursäures Zinkammoniumammoniak*, $C_3N_3(OH_4)(OZn)ONH_3$, entstand in ähnlicher Weise aus Zinksulfat in weissen, schönen, glänzenden Krystallen; es ist unzweifelhaft analog dem oben erwähnten violetten Kupfersalz; aus der Mutterlauge entstand nach Zusatz von einer mit Ammon neutralisirten Cyansäurelösung das dem pürsichblutrothen Kupfer-

salz entsprechende Zinksalz, $(C_3N_3)_2(OH)_2(ONH_4)_2O_2Zn$, in weissen, feinen Fädchen. — *Cyanursäures Nickelorydulammoniak*, $(C_3N_3)_2(ONH_4)_4O_2Ni$, entsteht aus ammoniakalischen Lösungen von Nickelsulfat und Cyanursäure in der Hitze; nach einigen Tagen scheidet sich das Salz als grünlichblaue, warzenförmig gruppirte Nadeln aus; bei 100° entweicht 8.7 Proc. NH_3 und eine *rosaroth*e Verbindung, $(C_3N_3)_2(OH)_2(ONH_4)_2O_2Ni$, wird gebildet. — Durch Vermischen von frisch gefüllten, kohlensauren Salzen von Nickel, Kobalt und Mangan mit kochenden Cyanursäurelösungen wurden cyanursäure Salze erhalten. *Cyanursäures Nickelorydul*, $(C_3H_3)_2(OH)_4O_2Ni$, $2C_3N_3O_3H_3 + 8H_2O$, bildet schöne, zart hellgrüne, glänzende Krystallblättchen, welche bei 100° alles Krystallwasser verlieren. *Cyanursäures Kobaltorydul*, $(C_3N_3)_2(OH)_4O_2Co \cdot 6H_2O$, durch Eintragen des Carbonats in lauwarme Cyanursäurelösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung dargestellt, krystallisirt nach einigen Tagen in rothen, bei 100° unter Wasserverbrauch dunkelblau werdenden Krystallen. — *Cyanursäures Manganoxydul*, $(C_3N_3)_2(OH)_4O_2Mn \cdot C_3N_3O_3H_3$, bildet farblose, undeutlich krystallinische Ausscheidungen. — *Cyanursäures Tetramethylammoniumoxyd*, $C_3N_3(OH)_2(ON(CH_3)_4) \cdot H_2O$, durch Vermischen der Lösungen von Tetramethylammoniumhydrat und Cyanursäure, Einengen und Krystallisation über Schwefelsäure erhalten, zeigt farblose, glänzende, durchsichtige Säulen, die über Schwefelsäure Wasser verlieren; nur dieses Salz entsteht auf die angegebene Weise; es entwickelt beim Erhitzen Trimethylamin. — *Cyanursäures Chinolin*, $C_3N_3O_3H_3 \cdot (C_7H_7N)_2$, entsteht durch Lösen von Cyanursäure und Chinolin in verdünntem Alkohol. Vermischen dieser Lösung mit einer Lösung von cyanursäurem Natron in verdünntem Weingeist und Stehen unter dem Exsiccator in luftverdünntem Raume. Es bildet farblose, leicht entzündliche, mit russender Flamme verbrennende Krystalle; ob das cyanursäure Natron bei der Darstellung eine Rolle spielt, ist nicht ausgemacht worden; beim Abdampfen einer wässerigen Lösung von Chinolin in Cyansäure verflüchtigt sich die Base vollständig, und reine Cyanursäure krystallisirt schliesslich aus. — Die Alkaloidsalze der Cyanursäure werden durch

Vermischen alkoholischer Lösungen beider Ingredientien in be-
rechneter Menge dargestellt. *Cyanursäures Chinin*, $C_3N_3O_3H_3 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 9H_2O$, bildet feine, weiße, in heißem Wasser ziem-
lich schwer, in Alkohol leichter lösliche, bei 237° (uncorr.) schmel-
zende Krystalle. *Cyanursäures Chinin*, $(C_3N_3O_3H_3)_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 7H_2O$, wird gebildet, wenn 2 Mol. Cyanursäure auf 1 Mol. Chinin
angewandt werden; es ist in heißem Alkohol leichter löslich als
in Wasser und zeigt den Schmelzpunkt 243° (uncorr.). *Cyanur-
säures Cinchonin*, $C_3N_3O_3H_3 \cdot C_{19}H_{21}N_2O \cdot 4H_2O$, kleine, glänzende,
in Wasser fast unlösliche, in kochendem Alkohol schwer lösliche
Kryställchen, besitzt den Schmelzpunkt 254° (uncorr.). *Cyanur-
säures Cinchonin*, $(C_3N_3O_3H_3)_2 \cdot C_{19}H_{21}N_2O \cdot 10H_2O$, bildet weiße, in
Wasser und Alkohol etwas leichter lösliche Krystalle vom Schmelz-
punkt 286° ; *cyanursäures Strychnin*, $(C_3N_3O_3H_3) \cdot (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot H_2O$,
kleine, säulenförmige, schwach gelbliche Krystalle, etwas löslich
in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, vom Schmelzpunkt 287° ;
cyanursäures Strychnin, $C_3N_3O_3H_3 \cdot C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot H_2O$, weiße
Nadeln, die bei 295° schmelzen und die etwas in kochendem
Wasser, besser in Alkohol löslich sind; *cyanursäures Narcotin*,
 $[C_3N_3O_3H_3 \cdot C_{22}H_{23}NO_7]_2 \cdot 3H_2O$, schöne, glänzende Nadeln, sehr
wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol löslich, vom Schmelz-
punkt ca. 175° ; *cyanursäures Caffeïn*, $C_3N_3O_3H_3 \cdot C_8H_{10}N_4O_2 \cdot 4H_2O$,
kleine, farblose Krystallsäulchen, leicht in Wasser und Alkohol
löslich: es wird durch Erhitzen zersetzt. *Cyanursäures Caffeïn*,
 $(C_3N_3O_3H_3)_2 \cdot C_8H_{10}N_4O_2 \cdot 8H_2O$, bildet, aus Wasser krystallisirt,
feine, weiße Blättchen, die leicht in Wasser wie in Alkohol löslich
sind; es zersetzt sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen.

R. G. Grissom ¹⁾ hat *Bleichlorosulphocyanid*, $PbCl_2 \cdot Pb(CNS)_2$,
dargestellt, indem Er frisch präparirtes und umkrystallisirtes
Chlorblei mit einem Ueberschuß einer concentrirten Rhodan-
kaliumlösung bedeckte; nach einigen Tagen wurde die Flüssig-
keit abgegossen und das Residuum zur Lösung mehrmals mit
kochendem Wasser erhitzt; die verschiedenen Lösungen lieferten
nach dem Stehen alle denselben Körper; das Salz verträgt Erhitzen

¹⁾ Am. Chem. J. 10, 229.

bis auf 150° ohne Zersetzung; werden die Krystalle bei 100° getrocknet, so färben sie sich nach einigen Monaten gelb von Persulfocyan; wenn an der Luft getrocknet, ändern sie sich nicht; mit Ammoniakwasser behandelt, scheint das Salz keine basische Verbindung zu bilden, es wird schmutzig gelblichweiss und verliert ein wenig Chlor neben Rhodan. Die ursprünglich abgegossene Flüssigkeit enthielt Chlor- und Rhodankalium. — *Bleibromosulfocyanid*, $\text{Pb}(\text{Br}, \text{CNS})_2$, durch Krystallisation von Bleibromid aus einer concentrirten Rhodankaliumlösung erhalten, bildet schwach braune, scheinbar reguläre Krystalle; die Mutterlauge liefert nach Zusatz von Bromwasserstoffsäure und Abdampfen gelbliche Krystalle der Formel $8 \text{PbBr}_2 \cdot \text{Pb}(\text{CNS})_2$. *Bleijodosulfocyanid*, $\text{PbJ}_2 \cdot 3 \text{Pb}(\text{CNS})_2$, durch Lösung von Bleijodid in einer concentrirten Rhodankaliumlösung erhalten (B. Thorp), krystallisirt in glänzenden, beinahe weissen Krystallen; auf einem bestimmten Stadium der Krystallisation schied Bleijodid sich aus. — *Bleichlorocyanid*, $2 \text{PbCy} \cdot \text{PbCl}_2$, bildet sich, wenn Krystalle von Chlorblei mit einer concentrirten Cyankaliumlösung bedeckt werden, als schwerer, unlöslicher Niederschlag, welcher beim Stehen unter Purpurbraunfärbung sich zersetzt; der weisse Niederschlag wird bei 100° getrocknet. — *Bleiferrocyanid* krystallisirt nicht mit Bleichlorid; dieses verliert, mit Kaliumferrocyanid behandelt, vollständig seinen Chlorgehalt; ersteres liefert ferner, mit Ammon behandelt, ein basisches Ferrocyanid; von Salzsäure wird es in Chlorblei und Berlinerblau zersetzt.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes (Guanidin).

Genyresse¹⁾ beschrieb Verbindungen von Aluminiumchlorid mit Acetonitril. Monochlor- und Trichloracetonitril. — Acetonitril verbindet sich unter Wärmeentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur direct mit Aluminiumchlorid; zur Darstellung der Verbindung beider wurde Aluminiumchlorid nach und nach in das

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 49. 341.

durch Wasser abgekühlte, Acetonitril enthaltende Gefäß gebracht und darin gelöst; es schied sich dann die Verbindung $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ als weißes Krystallpulver aus; das überschüssige Acetonitril wurde durch Erwärmen verjagt. Die Verbindung wird durch Erhitzen weich und allmählich flüssig, nach langsamem Abkühlen dagegen harzartig; bei höherer Temperatur wird sie völlig zersetzt; Wasser scheint sie unter Rückbildung von Acetonitril zu zersetzen. — *Monochloracetonitril* wurde nach und nach zu Aluminiumchlorid gebracht; die Wärmeentwicklung war hier geringer, schließlicb wurde im Wasserbade erwärmt, das Product sodann von dem überschüssigen Aluminiumchlorid decantirt und derart eine braungraue Flüssigkeit erhalten, welche bei langsamer Abkühlung krystallisirte; die Verbindung $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CN} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ schmilzt gegen 38° , wird durch Erhitzen zersetzt und giebt mit Wasser Monochloracetonitril. — Mit *Trichloracetonitril* wurde wie mit Acetonitril verfahren und dabei die krystallinische Verbindung $\text{CCl}_3-\text{CN} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ erhalten, welche keinen bestimmten Schmelzpunkt hat, mit Wasser langsam zersetzt wird und in Benzol sehr wenig löslich ist.

Ad. Fauconnier¹⁾ hat eine Methode zur *Darstellung von Aethylencyanid* angegeben, welche viel weniger umständlich und zeitraubend ist als die Simpson'sche Methode²⁾. Bromäthylen (300 g) wird in Alkohol (500 g) gelöst, die Lösung am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt und ihr dann tropfenweise eine gesättigte, wässerige Lösung von Cyankalium (200 g) hinzugefügt. Jeder Tropfen veranlaßt einen Absatz von Bromkalium. Nach zwei Stunden ist die Reaction beendigt; nach Abkühlen und Decantiren wird die Flüssigkeit im Vacuum und im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung im Vacuum, erst auf dem Wasserbade, später über freiem Feuer, destillirt. Das Aethylencyanid destillirt dann bei 147° unter 10 mm Druck und wird in der Vorlage bald in eine krystallinische, bald in eine amorphe, farblose Masse verwandelt; die Ausbeute ist 75 bis 80 Proc. der theoretischen.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 50, 214. — ²⁾ JB. f. 1860, 432.

A. Fock¹⁾ untersuchte die Krystallform von *o*-Cyanbenzylchlorid, *o*-Cyanbenzotrichlorid und α -Methylhomo-*o*-phtalonitril, *o*-Cyanbenzylchlorid²⁾, $C_6H_4(CN, CH_2Cl)$, krystallisirt monosymmetrisch, $a : b : c = 0,7775 : 1 : 0,2939$; $\beta = 60^\circ 2'$. Beobachtete Formen: $\alpha P x$, αP , $\alpha P 2$, $0P$, $P x$. — Es sind rhomboëderähnliche, farblose Krystalle. Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene. — *o*-Cyanbenzotrichlorid³⁾, $C_6H_4(CN, CCl_2)$, ist monosymmetrisch, $a : b : c = 1,5464 : 1 : 1,056$; $\beta = 73^\circ 53'$. Beobachtete Formen: $\alpha P x$, $\alpha P x$, $0P$, αP , $+P$, $-P$, $+2P x$, $-2P x$. Es zeigt farblose Krystalle von 1 bis 5 mm Gröfse, meist kurzprismatisch nach der Verticalaxe, bisweilen tafelförmig nach der Basis; Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis; optische Axenebene = der Symmetrieebene. — α -Methylhomo-*o*-phtalonitril, $CN-C_6H_4-CH(CH_3)-CN$ ⁴⁾, ist asymmetrisch, $a : b : c = 0,9449 : 1 : 1,0809$; $C = 96^\circ 34'$; $B = 102^\circ 59'$; $A = 88^\circ 45'$; $\gamma = 97^\circ 2'$; $\beta = 103^\circ 13'$; $\alpha = 87^\circ 11'$. Beobachtete Formen: $\alpha \bar{P} x$, $\alpha \bar{P} x$, $0P$, $\alpha' P$, $\bar{P}' x$, $\bar{P} x$. Es sind farblose Krystalle von 3 bis 4 mm Gröfse und sehr verschiedener Gestalt. Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoid.

Eug. Lellmann und H. Reusch⁵⁾ beschrieben das *Pseudochinolinanitril*, $C_9H_6(CN)N$, welches durch Erhitzen von pseudochinolinanasulfonsaurem Natrium mit überschüssigem Cyankalium im Luftbade und im Vacuum erhalten wurde; das sogleich erstarrte Destillat wurde wiederholt aus 50procentigem Weingeist umkrystallisirt und lieferte dabei das Nitril in feinen, farblosen, bei 70° schmelzenden Nadeln, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten. Ueber Schwefelsäure getrocknet, ist die Verbindung wasserfrei und schmilzt bei 89° ; sie ist durch den Wassergehalt von dem Chinolinanitril⁶⁾ verschieden. Dieses Nitril liefert eine bei 338° schmelzende Chinolinanacarbonsäure, welche mit der aus Chinolinanitril erhaltenen nicht identisch ist. — Verschiedene Beobachtungen von la Coste⁷⁾, sowie Claus und Kramer⁸⁾ deuten auf verschiedene

¹⁾ Zeitschr. Kryst. 15, 261 bis 263. — ²⁾ JB. f. 1887, 658. — ³⁾ JB. f. 1887, 659. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 2043. — ⁵⁾ Ber. 1888, 397. — ⁶⁾ Bedard und Fischer, JB. f. 1881, 915 f.; Freydl, JB. f. 1887, 1001. — ⁷⁾ JB. f. 1886, 1315. — ⁸⁾ JB. f. 1885, 996 ff.

Constitution des Pyridinringes in den Chinolinderivaten oder auf das Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Pyridinringe. — Das orthochinolinanasulfonsaure Natrium liefert bei der Destillation mit Cyankalium im Vacuum kein Ananitril, sondern *o*-Cyanchinolin vom Schmelzpunkt 84°.

B. Rathke¹⁾ berichtete über *Monophenylisocyanursäure*, über ein viertes *Triphenylmelamin* und seine Umwandlung in das normale. — Das früher²⁾ beschriebene *Triphenylthiammelin* wird auch beim Erhitzen von *Triphenylbiguanid*, $\text{NHC}_6\text{H}_5\text{—C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2\text{—NH—C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2\text{—NH}_2$, mit Schwefelkohlenstoff auf 100° unter Schwefelwasserstoffentwicklung erhalten. Die früher schon erwähnte Monophenylisocyanursäure ist analysirt worden und entspricht der angenommenen Formel. Das *Silbersalz* dieser Säure bildet glänzende, quadratische, briefcouvertähnliche Blättchen. — Zur Ergänzung des früher über Triphenylmelamin Mitgetheilten wird berichtet: *Phenylthiammelin* mit Bromäthyl und absolutem Alkohol am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde erhitzt, geht als bromwasserstoffsäures *Mercaptid*, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SC}_2\text{H}_5$, in Lösung; die durch Ammoniak unter Wasserzusatz niedergeschlagene Base, mit alkoholischem Ammon im Rohr auf 100° einige Stunden lang erhitzt, liefert den Körper $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{SH}$; nach Abdampfen und gelinder Erwärmung des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure geht dieses neue *Triphenylmelamin* in Lösung und wird nach dem Filtriren, dem Füllen mit Soda und Lösen in kochendem Alkohol sodann in hübschen Prismen erhalten, welche sich nicht eben leicht in Alkohol mit alkalischer Reaction lösen, bei 221° schmelzen und die Formel $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$ besitzen. — Das *Chlorhydrat* und *Sulfat* ist in Wasser leicht, das *Nitrat* weniger leicht löslich; das *Platinchloridsalz* bildet sich langsam in traubigen Massen. — Durch Erhitzen der salzsauren Lösung des Triphenylmelamins während längerer Zeit im Wasserbade scheidet sich fast unlösliches salzsaures *Triphenylammelin* aus; mit rauchender Salzsäure bei 125° ist die Umwandlung vollständig. Da dieses Ammelin bei weiterem Erhitzen mit Säure bis auf 160° in Monophenyliso-

¹⁾ Ber. 1898, 867. — ²⁾ JB. f. 1887, 667.

cyanursäure übergeführt wird, ist dadurch bewiesen, daß das beschriebene Triphenylmelamin zu dieser Säure gehört, d. h. daß nur eines seiner drei Phenyle innerhalb des Ringes steht. Rathke schlägt vor, die innerhalb und außerhalb des Ringes stehenden Phenylgruppen durch die Zusätze *eso-* und *exo-* zu kennzeichnen und stellt sämtliche bekannte Triphenylmelamine nebst ihren Schmelzpunkten zusammen; aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß mit jedem Phenyl, das aus der Seitenkette in den Ring tritt, der Schmelzpunkt sinkt. — Das vierte *Triphenylmelamin* ist die 1-*eso*-Verbindung; sie wandelt sich beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Ammon auf 150° in das normale (3-*exo*-) Triphenylmelamin um; da hierbei *Anilin* und *eso-Diphenylmelamin* als Nebenproducte entstehen, wird angenommen, daß zuerst das *eso*-Phenyl als *Anilin* austritt, welches sich dann mit einer *exo*-NH-Gruppe in NC_6H_5 umsetzt; auch Triphenylammelmin wird bei diesem Proceß gebildet. — Die Verarbeitung des Reactionsproductes wird näher besprochen. — Im Gegensatz zu Hoffmann¹⁾ und Klason²⁾ zeigte Rathke, daß das normale *Triphenylmelamin* basische Eigenschaften besitzt; seine Salze sind in Wasser unlöslich.

A. Smolka und A. Friedrich³⁾ berichteten über eine *neue Synthese* und die wahrscheinliche *Constitution des Ammelins*. Es gelang nicht, durch Einwirkung von Säureamiden auf Dicyandiamid Biguanide darzustellen, in welchen Wasserstoff durch Säureradicalc ersetzt wären; dafür wurden unlösliche Körper erhalten. Erhitzt man *Harnstoff* (je 1,08 g) mit *Dicyandiamid* (1,5 g), so schmilzt der Harnstoff bei 132° und löst bei circa 150° fast alles Dicyandiamid auf; bei 155° wird die Masse unter Ammonentwickelung trübe; bei 170° verläuft die Reaction stürmisch, bis endlich bei 180° der Process beendet ist; nach dem Auskochen der erkalteten Schmelze mit Wasser bleibt ein Rückstand, welcher nach Auflösen im Alkali, Wiederausfällen mit Essigsäure und wiederholtem Umkrystallisiren aus heißer Sodalösung die Formel und Reactionen des *Ammelins* zeigte (Ausbeute nach 2½-stündigem Er-

1) JB. 1. 1885, 636. — 2) JB. f. 1886, 542. — 3) Monatsh. Chem. 9. 701.

hitzen bei 170 bis 180°: 1,57 g). Neben dem Ammelin werden auch Cyanursäure, Melamin und Melanurensäure gebildet, daher die Reinigung des Ammelins schwierig ist. Die Reaktionsgleichung kann durch $C_2H_4N_4 + CON_2H_4 = C_3H_3N_3O + NH_3$ ausgedrückt werden; wenn aus dem Harnstoff beim Schmelzen zuerst Cyanursäure entsteht, welche, von dem Dicyandiamid veranlaßt, sich in Cyansäure umwandelt, und diese sich dann mit Dicyandiamid verbindet nach der Gleichung $C_2H_4N_4 + CNOH = C_3H_3N_3O$, so muß auch Ammelin entstehen; es gelang auch, durch Erhitzen von 3 Mol. Dicyandiamid mit 1 Mol. Cyanursäure Ammelin zu erhalten, welches jedoch schwer zu reinigen war. Beide genannten Synthesen laufen also auf eine Addition von Cyansäure mit Dicyandiamid hinaus. Nach der Gleichung $N \equiv C - NH - C(NH, NH_2) + CO(NH_2)_2 = NH_3 + N \equiv C - NH - C(NH, NH - CONH_2)$ wäre das Ammelin ein *Carbamindicyandiamid*; nach der folgenden $N \equiv C - NH - C(NH, NH_2) + CO = NH = CO = N - C[NH, NH - C(NH, NH_2)]$ wäre es Carbonylbisguanid; da jedoch das Ammelin im Gegensatz zu den Biguaniden keine starke Base ist und keine gefärbte Metallverbindungen liefert, so halten Dieselben das Ammelin für Carbamin-dicyandiamid. Da *Melanurensäure*, $C_3H_4N_4O_2$, aus Ammelin durch Wasseraufnahme und Austritt von Ammoniak sich bildet, so ist sie vielleicht als *Dicyanamidcarbonsäure* aufzufassen [vgl. Bamberger¹⁾ und A. W. Hofmann²⁾].

Arthur Michael³⁾ empfiehlt zur Ausführung von *Guanidin*-reactionen, eine alkoholische Lösung von Guanidinsulfocyanat und Natriumäthylat zu benutzen, indem diese Lösung als freies Guanidin wirkt und mehr befriedigende Reactionen giebt. In der Kälte giebt die Lösung mit *Phenylsenföl* oder Benzil die von Bamberger⁴⁾ und Wense⁵⁾ beschriebenen Verbindungen in beinahe theoretischer Ausbeute; die Lösung liefert Reactionen, die nicht mit dem Carbonate ausgeführt werden können; mit *Phthalsäureanhydrid* wird die Verbindung $C_6H_4[COOH, CO - NH - C(NH, NH_2)]$ in großen, bei 202° schmelzenden Prismen gebildet. — Bei der

1) JB. f. 1883, 484. — 2) JB. f. 1885, 636. — 3) Chem. News 57, 78. —

4) JB. f. 1880, 424. — 5) JB. f. 1886, 552.

Einwirkung von Cyan auf die Lösung werden zwei Verbindungen erhalten, die eine in langen Nadeln, die andere in gelben Krystallen, welche in Wasser mit schöner Fluorescenz etwas löslich sind und die Formel $(\text{CNOH}_2)_x$ besitzen.

Derselbe und M. G. Browne¹⁾ untersuchten weitere Reactionen auf Guanidin; die oben erwähnte Guanidinlösung (1 Mol. Guanidinsalz auf 2 Mol. Natriumäthylat) giebt mit *Benzoesäure-Äthyläther* vier verschiedene krystallinische Producte; *Malonsäure-Äthyläther* liefert eine in Tafeln krystallisirende Verbindung, $\text{NH}=\text{C}=(\text{NH}-\text{CO})_2-\text{CH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, die sowohl saure als basische Eigenschaften besitzt. Mit *Benzenylamidin* liefert eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureäther ein Condensationsproduct²⁾; auch andere Ester, wie Oxalsäureäther, liefern Condensationsproducte.

Die Abhandlung von A. Smolka³⁾ über *Allylbiguanid* und dessen Derivate ist auch an einer anderen Stelle⁴⁾ erschienen.

Derselbe und A. Friedreich⁵⁾ berichteten über eine neue *Darstellungsweise der Biguanide* und über einige *Derivate des Biguanids*. Sie stellen sehr einfach die Chlorhydrate des Biguanids, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$, und seiner Substitutionsproducte dar, indem Sie eine alkoholische Dicyandiamidlösung mit Salmiak oder den Chlorhydraten der Amine im Rohr einige Stunden auf 100° bis 105° erhitzen. Aus Salmiak wird auf diese Weise *Biguanid*, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5$, aus Äthylamin *Äthylbiguanid*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5$, und aus Anilin *Phenylbiguanid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_5$, erhalten. — Die letztgenannte Verbindung lieferte Metallderivate, indem ihr Chlorhydrat mit Metallhydroxyd das Chlorhydrat des Metallbiguanids erzeugte, aus welchem die freie Metallbasis und deren Salze erhalten wurden. Die *Kupferverbindung*, $[(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu}]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bildet ein dunkelrosenrothes, stark basisches Pulver, welches bei 130 bis 135° zersetzt wird; sein *Chlorhydrat*, $[(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu}\cdot 2\text{HCl}]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zeigt carminrothe, bei 140° unter Zersetzung schmelzende Krystalle; das *Sulfat*, $[(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2\text{Cu}\cdot \text{H}_2\text{SO}_4]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ist rosenroth.

¹⁾ Chem. News 57, 78. — ²⁾ Vgl. A. Pinner's Untersuchung, JB. f. 1885, 848 ff. — ³⁾ JB. f. 1887, 670. — ⁴⁾ Wien Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 391. — ⁵⁾ Monatsh. Chem. 9, 227.

mikrokrySTALLINISCH und wird gegen 150° zersetzt; das *Chromat*, $(C_4H_{10}N_5)_2Cu \cdot H_2CrO_4 \cdot H_2O$, bildet grünlichgelbe Körner, die bei circa 150° zerfallen. Die *Nickelverbindung* $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$ ist ein gelbes, bei 150° noch beständiges Pulver, dessen *Chlorhydrat*, $(C_4H_{10}N_5)_2Ni \cdot 2HCl$, gelbe, bei 150° zerfallende Körner bildet. — Das *Sulfat* der Nickelverbindung, $[(C_4H_{10}N_5)_2Ni \cdot H_2SO_4]_2 \cdot 3H_2O$, bildet orangegelbe Täfelchen, welche über 150° zerfallen. — Die *Kobaltverbindung*, $[(C_4H_{10}N_5)_2Co]_2 \cdot 3H_2O$, ist dunkelrosenroth und zerfällt bei 145° ; ihr *Chlorhydrat*, $[(C_4H_{10}N_5)_2Co \cdot 2HCl]_2 \cdot H_2O$, bildet himbeerfarbene, bei circa 140° zerfallende Täfelchen und ihr *Sulfat*, $(C_4H_{10}N_5)_2Co \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, carminrothe, bei circa 150° sich zersetzende Nadeln. — Die freien Metallverbindungen sind starke Basen, welche nur wenig in Wasser sich lösen.

L. Fletcher¹⁾ hat die Krystallform des *Kreatins* bestimmt; die gemessenen tafelförmigen, 2,5—0,25—0,05 mm grossen Krystalle zeigten die monoklinen Formen (100) (001) (110) (201); die Axenelemente $a:b:c = 2,404:1:2,479$; $ac = 71^{\circ} 8'$; das Resultat stimmt mit den früher von Heintz und Keferstein gefundenen Winkeln überein.

C. Hintze²⁾ berichtete über die *Krystallform des Kreatins* und *Alakreatins*; er fand Kreatin monoklin, $a:b:c = 2,437:1:2,0610$; $ac = 71^{\circ} 11'$; Alakreatin rhombisch, $a:b:c = 0,42894:1:1,3167$.

E. Salkowski³⁾ untersuchte die *basischen Eigenschaften des Kreatinins*. Er behauptet aufs Neue⁴⁾, dass möglichst reines Kreatinin nur minimal alkalisch reagire und zeigt durch Versuche, dass auch diese minimale Reaction nur auf Verunreinigung mit Aschenbestandtheilen beruht, welche sich nicht entfernen lassen; das Kreatinin bindet, ebensowenig wie das Leucin, keine Säure. — Zur Prüfung der Angabe, dass das Kreatinin Ammon aus Ammonsalzen auszutreiben vermöge, wurde die Einwirkung von Kreatinin auf Chlorammoniumlösung untersucht, und das dabei entwickelte Ammon quantitativ bestimmt; es er-

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 891 (Ausz.). — ²⁾ Dasselbst, S. 1258 (Ausz.). —

³⁾ Zeitschr. phys. Chem. 12. 211. — ⁴⁾ JB. f. 1880, 1106.

gab sich aus den Versuchen, daß das Kreatinin, trotzdem ihm die alkalische Reaction mangelt, im Stande ist, eine wenn auch quantitativ sehr beschränkte Einwirkung auf Chlorammonium auszuüben; Leucin übte keine entsprechende Einwirkung aus. — Auf der anderen Seite ist es jedoch möglich, *Kreatinin-Chlorzink* durch überschüssiges Ammon zu zersetzen; eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes, mit überschüssigem Ammon zum Sieden erhitzt, liefert nach wiederholtem Filtriren und Erhitzen außer Zinkoxyd eine Lösung, die Chlorammonium und freies Kreatinin enthält, wie näher bewiesen wurde.

G. Stillingfleet Johnson¹⁾ berichtete des Weiteren über *Kreatinin* des Harns. Die Reaction mit Pikrinsäure und Alkali auf Glycose im Harn zeigt immer die Anwesenheit von reducirenden Agentien; die Frage, ob diese Reduction wirklich von Glycose herrührt, ist noch nicht endgültig abgemacht. Das reducirende Agens in normalem Harn liefs sich durch längeres Kochen mit Kalihydrat fortschaffen; nur die Harnsäure, die ja auch reducirendes Vermögen besitzt, wird dabei nicht zerstört; die Menge des reducirenden Productes ist eine solche, daß ihre Wirkung auf alkalische Kupferlösung der von 1,34 g Glycose per Liter normalen Harns entspricht; das Product läßt sich nicht durch Füllen mit normalem oder basischem Bleioxyd, Barytwasser, Ammon, Alkohol entfernen; dagegen läßt es sich durch eine concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid fällen. J. Greene²⁾ hat früher den mit letzterem erzeugten Niederschlag im normalen Harn untersucht; seine Analyse entsprach der Formel $C_{16}H_{30}N_6O_{16}$. Maly³⁾ beschrieb eine Methode zur Darstellung von Kreatinin durch Füllen von Harn mit Quecksilberchlorid, trotz dieser Untersuchungen hat man jedoch später Quecksilberchlorid als Fällungsmittel für Eiweiß im Harn vorgeschlagen, und der durch dieses Reagens hervorgebrachte Niederschlag ist als eine Harnstoffverbindung betrachtet worden. Johnson hat bei Seinen Versuchen eine bei 16° gesättigte Quecksilberchloridlösung angewandt; Quecksilber-

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. 43, 493; vgl. JB. f. 1887, 662 f. — ²⁾ British medical Journ., 10. May 1879; in den JB. nicht übergegangen. — ³⁾ JB. f. 1871, 719.

chlorid allein fällt nur sehr langsam im Laufe von mehreren Tagen; wenn man aber den frischen Harn mit $\frac{1}{20}$ Vol. einer kalt gesättigten Lösung vom Natriumacetat, dann mit $\frac{1}{4}$ Vol. Quecksilberchloridlösung versetzt und unmittelbar danach filtrirt, so wird das reducirende Agens im Laufe von 48 Stunden aus dem Filtrat vollständig ausgeschieden; der sogleich gebildete, auf dem Filter gebliebene Niederschlag enthielt Harnsäure. Der Quecksilberniederschlag der reducirenden Base bildet mikroskopische, spißartige Massen; er wird durch Ammon nicht geschwärzt; wird er aber mit Wasser gekocht, so schwärzt sich der ungelöste Rückstand mit Ammon; die Verbindung muß demnach mit kaltem Wasser gewaschen werden. In Wasser suspendirt und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wird eine saure Lösung gebildet, die sowohl Kalumpikrat als alkalische Kupferlösung reducirt. Im Durchschnitt wurden in einer Versuchsreihe 5,7 g der Quecksilberverbindung, in einer anderen 7,10 g aus jedem Liter Harn erhalten; das Gewicht des entstandenen Quecksilbersalzes ist mit dem Reductionsvermögen des angewandten Harns proportional. Die in dem Salz enthaltene Base ist *Kreatinin*; aus Harn, welcher in 24 Stunden producirt war, wurden 1,77 g dieser Base erhalten. Die Formel des *Quecksilbersalzes* war $4(C_4H_7H_5N_3O \cdot HCl) \cdot 3 H_2Cl_2 \cdot 2H_2O$. Aus der rohen Quecksilberverbindung wurde das *Chlorhydrat* der Base durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Entfärben des Filtrats mit Thierkohle und Verdampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhalten; die Krystalle sind nach dem Waschen mit wenig Alkohol rein und bei 100° beständig; die Formel ist $C_4H_7N_3O \cdot HCl$. Dieses Chlorhydrat ist sehr leicht in Wasser und leicht in Alkohol löslich; die wässerige Lösung liefert mit Quecksilberchlorid erst nach Zusatz von Natriumacetat einen Niederschlag; Nessler's Reagens giebt einen gelben Niederschlag, der bald schwarz wird, indem Reduction eintritt. Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischem Platinchlorid gelbe, wasserfreie, mikroskopisch dendritische Krystalle, die nach Lösen in Wasser und Abdampfen orangefarbene Prismen, $2(C_4H_7N_3O \cdot HCl) \cdot PtCl_4 \cdot H_2O$, liefern, welche bei 100° das Wasser verlieren, indem das wasserfreie Salz entsteht. — Aus dem in 15 Thln. Wasser ge-

und tafelförmiges Kreatinin.

Wie das freie Kreatinin durch Zersetzung nitratfreiem Bleihydroxyd, sowie Einengen der Lösung über Schwefelsäure erhalten. — Das Silber-silbersalz ist im Stande, drei verschiedene Verbindungen zu liefern, je nach den Methoden, welche zur Darstellung angewandt werden. Wird bei der Darstellung Erhitzen angewandt, so erhält man nadelförmiges efflorescirendes Kreatinin), welches als das wirkliche Harn betrachtet werden kann; werden ferner die Lösungen von dem Bleioxychlorid bei 60° eingeeengt, so erhält man beim Erkalten rechtwinkelige Tafeln, die wasserfrei und mit alkalischer Reaction löslich sind; die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure efflorescirendes Kreatinin. Inwiefern bei der Präparation die Waschwässer von dem Bleisulfid über Dampf concentrirt, die concentrirte Lösung verdünnen und Entfärben durch Thierkohle filtrirt und über Dampf concentrirt, so liefert das über Schwefelsäure im Vacuum erhaltene Chlorhydrat nach gewöhnlicher Behandlung wasserfreie, quadratische oder rectanguläre Tafeln, deren wässrige Lösung beim Abdampfen wieder tafelförmige und nicht efflorescirende Krystalle liefert. Diese Form wird *„tafelförmiges β-Kreatinin aus Harn“* bezeichnet, während das vorher genannte *„tafelförmiges α-Kreatinin aus Harn“* genannt wird. — Das efflorescirende Kreatinin liefert, in kaltem Wasser gelöst, nach Eindampfen der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum wieder efflorescirendes Kreatinin; die Krystalle sind rechtwinkelige, durchsichtige Prismen; beim Lösen in Wasser bei 60° und Abdampfen der Lösung bei dieser Temperatur bis zur Krystallisation wird die β-Verbindung erhalten; wird die efflorescirende Verbindung in Wasser bei 100° gelöst und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingeeengt, so entsteht die α-Verbindung, die beim Lösen in Wasser bei 60° und Erhitzen der Lösung auf diese Temperatur in einer Stunde nach Abdampfen über Schwefelsäure im Vacuum die efflorescirende Verbindung liefert. Das *efflorescirende Kreatinin* hat die Formel $C_4H_7N_3O \cdot 2H_2O$, sowie auch das *α-Kreatinin*. Beide liefern ein Goldchloriddoppelsalz, $C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_3$, welches goldgelb

Farbe besitzt und bei 100° beständig ist. — Das efflorescirende Kreatinin mit 2 Mol. H_2O ist in 10,6 Thln. Wasser bei 14° löslich; das α -Kreatinin ist in 10,78 Thln. Wasser bei 17° löslich; das aus Kreatin (Fleisch) erhaltene *Kreatinin* ist in 11,5 Thln. Wasser löslich (Liebig); 1 Thl. α -Kreatinin ist in 362 Thln. absolutem Alkohol bei 17° löslich, während Kreatinin aus Kreatin in 102 Thln. absolutem Alkohol bei 16° sich löst (Liebig). Bezüglich des Reduktionsvermögens des efflorescirenden Kreatinins gegenüber Pavy's ammoniakalischer Kupferlösung zeigten 12,5 g dieser Verbindung sich 10 g Glycose äquivalent; mit derselben Menge Glycose zeigten sich 12 g α -Kreatinin äquivalent, d. h. 2 Mol. Kreatinin entsprechen 1 Mol. Glycose; von Kreatinin aus Kreatin (Fleisch) entsprachen 3 Mol. 1 Mol. Glycose. — Man muß aus diesen Resultaten schließen, daß das Kreatinin aus Harn die reducirende Wirkung des normalen Harns hauptsächlich veranlaßt und daß die ganze reducirende Wirkung von Kreatinin und Harnsäure im Verein ausgeübt wird. Von dem Kreatinin aus Fleischkreatin unterscheidet sich das Kreatin aus Harn durch seine Löslichkeit, die Zusammensetzung des Platinsalzes, sein Reduktionsvermögen und sein Absorptionsvermögen. — Das Kreatinin aus Harn wird durch Kochen seiner verdünnten Lösung (1:1000) in *Kreatin* überführt, welches auskrystallisirt und durch Lösen in Wasser, Kochen der Lösung mit Thierkohle, Filtriren und Krystallisation gereinigt wird. Dieses Kreatin aus Harn hat die Formel $C_4H_7N_3O_2 \cdot H_2O$. Es wurde nach Liebig's Methode in *Kreatinin* überführt; das im Vacuum über Schwefelsäure erhaltene *Chlorhydrat* dieses Kreatinins bildete durchsichtige, bald undurchsichtig werdende Prismen von der Formel $C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot H_2O$; Kreatininchlorhydrat aus Fleisch enthielt etwas mehr Wasser (12,4 Proc.); das aus dem Harn gewonnene Kreatininchlorhydrat war wasserfrei und unterscheidet es sich dadurch von den letztgenannten Chlorhydraten. Aus dem Kreatininchlorhydrat, welches von dem aus Harn dargestellten Kreatin erhalten war, wurde mit Bleihydroxyd ein Kreatinin erhalten, welches bald dem efflorescirenden, bald dem tafelförmigen Kreatinin ähnlich war. Fletcher hat die Kreatininkrystalle gemessen; Er fand,

daß die tafelförmigen Krystalle des natürlichen und künstlichen Kreatinins dieselben Winkel wie die von Kopp und Heintz gemessenen besitzen; die Krystalle sind monoklin: $a:b:c = 1.235:1.116; \gamma = 69^\circ 47'$; a (100), c (001), m (110), d ($\bar{1}01$). — Das *efflorescierende Kreatinin* ist monoklin: $a:b:c = 0.6114:2:?$; $\gamma = 80^\circ 18'$; b (010), c (001), m (110), h (120), f (130), $bm = 58^\circ 55\frac{1}{2}'$, $cm = 81^\circ 42'$, $bh = 39^\circ 40\frac{1}{2}'$, $bf = 28^\circ 7'$, $ch = 83^\circ 45'$, $cf = 85^\circ 13'$. Das Kreatinin aus Kreatin von Harn enthält 2 Mol. H_2O ; es bildet mit Platinchlorid nach dem Abdampfen über Schwefelsäure ein krystallinisches *Platinsalz*, $2(C_4H_7N_3O \cdot HCl) \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$, welches in Wasser schwieriger löslich (1:24,4) ist, als das Platinsalz des natürlichen α -Kreatinins aus Harn; mit Goldchlorid entsteht ein *Golddoppelsalz*, $C_4H_7N_3O \cdot HCl \cdot AuCl_4$, in gelb glänzenden Tafeln; dieses Salz wird durch Aether zersetzt, während die Goldverbindung des natürlichen Kreatinins aus Harn dabei keine Zersetzung erleidet; diese Reaction läßt sich in alkoholischer Lösung der beiden Kreatinine mit Goldchlorid durch Zusatz von Aether zeigen. 1 Thl. Kreatinin aus Kreatin von Harn ist in 10,68 Thln. Wasser bei $16,5^\circ$ löslich. Dieses Kreatinin aus Kreatin von Harn scheint in vier Modificationen zu bestehen, wie Johnson näher zeigt. Bezüglich seines Reduktionsvermögens entsprechen 5 Mol. Kreatinin aus Kreatin von Harn 2 Mol. Glucose. Kreatinin aus Fleischkreatin zeigte eine schwächere Wirkung, indem 6 Mol. dieser Verbindung 2 Mol. Glucose entsprachen. — Hartley hat das Absorptionsspectrum des α -Kreatinins aus Harn untersucht; die Resultate sind im Original schematisch angegeben. In einer Lösung von Kreatinin aus Fleisch wird das Absorptionsband sichtbar in 2 mm Dicke, wenn die Lösung etwas mehr als 1 Thl. Kreatinin in 1000 Thln. Wasser enthält; für die Base aus Harn ist es sichtbar bei einer Stärke von 1:5000.

E. v. Meyer¹⁾ berichtete über die *Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls*. Als allgemein wichtiges Ergebnis der Untersuchung wird hervorgehoben, daß nur die Cyanide primärer Alkyle durch die Wirkung des Natriums in Basen von

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 396.

der Art des Kyanäthins und Kyanmethins umgewandelt werden. *Cyanpropyl* lieferte z. B. *Kyanpropin*, während *Cyanisopropyl* verschiedene schwierig zu fassende Verbindungen erzeugte. Zur *Darstellung von Kyanpropin*, $C_{12}H_{21}N_3$, wurde beinahe ganz wie bei der Darstellung von Kyanäthin¹⁾ verfahren; durch Behandlung von Natrium (8 g) mit Cyanpropyl (77 g) am Rückflusskühler liefs sich ausser einem Kohlenwasserstoff (Propan) und Ammon nach Abdestillation des unveränderten Cyanpropyls (23 g) und Umkrystallisation des mit Wasser behandelten Rohproductes aus Aether reines Kyanpropin in weissen, zugespitzten, bei 115° schmelzenden Prismen erhalten, welche sich schon unter Wasser verflüssigen: 1 Thl. ist bei 23° in 1572 Thln. Wasser mit alkalischer Reaction löslich. — Die salzsaure Lösung des Kyanpropins liefert, mit Platinchlorid eingedunstet, das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, in schönen, rothgelben Prismen. Durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° im Rohre wird, wie beim Kyanäthin, die zugehörige *Oxybase*, $C_{12}H_{20}N_2O$, erhalten, welche bei $97,5^\circ$ schmilzt; 1 Thl. dieser Base ist in 1497 Thln. Wasser löslich (23°); eine entsprechende *Silberverbindung*, $C_{12}H_{19}AgO$, wurde gleichfalls erhalten. — Mit Brom giebt Kyanpropin die *Bromwasserstoffverbindung des Bromkyanpropins*, die mit Ammon *Monobromkyanpropin* liefert, welches bei 80° schmelzende Nadeln bildet; ausserdem wurde ein bromhaltiges Oel erhalten, welches mit Ammon ein Amid, wahrscheinlich das der *symmetrischen Diäthylbernsteinsäure*, liefert; diese Säure wurde aus dem Amid durch Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure erhalten, sie schmolz bei 190° . — *Isopropylecyanid* und Natrium reagirten unter ähnlichen Erscheinungen wie Propylcyanid und Natrium auf einander, wobei die Masse allmählich ziegelroth wurde. Aus dem Reactionsproduct löste Wasser Cyannatrium, Natron und isobuttersaures Natrium; das ungelöste Product lieferte Krystalle der *Verbindung* $C_{12}H_{34}N_6$ und ein Oel. Die Krystalle schmelzen, aus Benzol umkrystallisirt, bei 241° und liefern eine *Platinverbindung*, $(C_{12}H_{34}N_6 \cdot 2H_2PtCl_6) \cdot 5H_2O$; in dem Oel wurde

¹⁾ JB. f. 1890, 397 f.

durch Einwirkung von mäßig concentrirter Schwefelsäure Isobuttersäure nachgewiesen; demnach findet sich in dem Reactionsproduct der Einwirkung von Natrium auf Cyanisopropyl ein Körper, welcher durch Säuren leicht in Ammon und Isobuttersäure zersetzt wird; auch andere dieser Säure nahestehende Verbindungen sind in dem Oel enthalten; die zwischen 210 bis 220° siedende Fraction liefert, mit concentrirter Salzsäure behandelt, Hofmann's *Diisobutyramid* ¹⁾. — Gleichzeitig mit der Isobuttersäure wurde in der Lösung das Salz einer *Base*, $C_{12}H_{22}N_2$, gefunden, die bei 136 bis 137° schmilzt, bei 100° sublimirt, bei der Oxydation unter Anderem *Diisobutyramid*, ferner ein *Platinchloriddoppelsalz*, $C_{12}H_{22}N_2 \cdot 2H_4PtCl_6 \cdot 2H_2O$, und ein *Silbersalz*, $(C_{12}H_{22}N_2)_2 \cdot AgNO_3$, liefert; die Bildung von *Diisobutyramid* macht es wahrscheinlich, daß die Base $C_{12}H_{22}N_2$ den Atomcomplex des ersteren, $C_3H_7 - \underset{\text{„}}{\underset{|}{C}} - NH - \underset{\text{„}}{\underset{|}{C}} - C_3H_7$, enthält. — Die Ursache der Verschiedenheit der Reactionen von Natrium auf primäre Alkylcyanide und Isopropylcyanid kann nur in der Function gesucht werden, welche die α -Wasserstoffatome der beiden Arten von Cyaniden ausüben; die primären Nitrile haben deren zwei, die secundären nur eins, diese Wasserstoffatome werden bei der Polymerisirung mittelst Natrium verschoben; sind zwei solche vorhanden, so können sie mit dem Stickstoff eines Moleküls Cyanid zum Radical NH_2 zusammentreten, wie in Kyanmethin etc.; diese Bedingung ist bei Anwendung secundärer Nitrile nicht erfüllt. Tertiäre Nitrile werden, da sie keinen α -Wasserstoff enthalten, die normal polymeren Cyanuralkyle bilden.

Derselbe ²⁾ hat im Anschluß an frühere Arbeiten ³⁾ über die Bildungsweise des *Kyanäthins* aus Cyanäthyl einige Mittheilungen gemacht. Bringt man Natrium zu Cyanäthyl, welches in der etwa gleichen Menge absoluten Aethers gelöst worden ist, so wird unter lebhafter Reaction und Aethanentwicklung ein weißer Niederschlag gebildet, welcher die eine Hälfte des zur Reaction gelangten Natriums als Cyannatrium, die andere wahrscheinlich als *Natriumäthylcyanid*, $CH_3 - CHNa - CN$, enthält; die letztgenannte

¹⁾ JB. f. 1882, 803, 806. — ²⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 411. — ³⁾ JB. f. 1880, 397.

Verbindung zerfällt mit Wasser unter theilweiser Lösung und Abscheidung eines Oeles, welches allmählich nach Verdunsten von beigemengtem Cyanäthyl zu schönen Krystallen erstarrt; diese Verbindung ist ein *Polymeres des Cyanäthyls*, vom Schmelzpunkt 47 bis 48° und Siedepunkt 257 bis 258°; sie besitzt kaum basische Eigenschaften und wird durch Säuren in Ammon und ein leicht flüssiges, stickstoffhaltiges Oel zerlegt, welches Silbersalze reducirt; sie wird ferner durch Natrium in der Wärme unter Bildung von Cyanäthyl zerlegt, welches wieder zum Theil in Kyanäthin übergeht. Kyanäthin entsteht nicht beim Einwirken von Natrium auf in Aether gelöstes Cyanäthyl, wenn man aber das oben genannte Gemisch von Natriumverbindungen mit Cyanäthyl auf 150° erhitzt, wird Kyanäthin gebildet. — Aus *Cyanmethyl* wird auch durch Einwirkung von Natrium eine schön krystallinische, polymere Verbindung erhalten.

Derselbe¹⁾ berichtete ferner als Beitrag zur Kenntniss der Polymerisation von *Nitrilen* über *dimolekulares Cyanäthyl*, $C_4H_{10}N_2$. Zur Gewinnung dieser Verbindung wird Natrium (6 bis 7 g) in kleinen Stückchen schnell unter Umschütteln zu einer Lösung von Cyanäthyl (30 g) in der gleichen Menge absoluten Aethers gefügt; nach Erwärmen ist der weiße Niederschlag abzusaugen und nach Auswaschen mit nicht zu viel Aether in Wasser einzutragen, wobei unter theilweiser Lösung ein Oel abgeschieden wird, das im Laufe mehrerer Tage zu prachtvollen, tafelförmigen Krystallen erstarrt; die zerkleinerten Krystalle werden mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Wechselwirkung wird in folgender Weise erklärt: I. $Na_2 + 2C_2H_5CN = NaCN + C_2H_5 + C_2H_5NaCN$ und II. $C_2H_5NaCN + C_2H_5CN = C_4H_{10}NaN_2$. — Die neue Verbindung schmilzt bei 47 bis 48°, siedet bei 257 bis 258° (uncorr.) und ist fast unzersetzt destillirbar; die Dampfdichte entspricht der Formel; durch Erhitzen bis über den Siedepunkt (330 bis 340°) zerfällt die Verbindung in 2 Mol. Cyanäthyl; beim Schütteln mit Salzsäure scheidet sich Salmiak aus neben einem Oel, welches die Hälfte des Stickstoffs enthält und

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 336.

aus α -Propionylecyanäthyl oder α -Cyandiäthylketon, $C_3H_5-CO-CH(CH_3)CN$, vom Siedepunkt 190° , besteht. Daher kann das dimolekulare Cyanäthyl als α -Imidopropionylecyanäthyl, $C_3H_5-C(NH)-CH(CH_3)CN$, betrachtet werden; es liefert, mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, Diäthylketon ¹⁾, vom Siedepunkt 100 bis 101° , außer Ammon und Kohlensäure. — Das Propionylecyanäthyl wird durch Kali in Ammoniak und Propionsäure gespalten; nebenbei entsteht ein Silberlösung stark reducirender Körper. — Das Dicyanäthyl liefert durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung Propylamin; durch Einwirkung von Natrium auf die geschmolzene Verbindung entsteht Cyanäthyl, welches zum Theil in Kyanäthin übergeht. — Das α -Imidopropionylecyanäthyl steht zu Cyanäthyl in ähnlicher Beziehung, wie Aldol zum Acetaldehyd. Die Bildungsweise des weissen Körpers (siehe oben) läßt sich dadurch erklären, daß das nascirende Natriumcyanäthyl sich mit 1 Mol. Cyanäthyl derart vereinigt, daß das Natriumatom von dem Kohlenstoffatom zu dem stärker elektronegativen Stickstoff des zweiten Moleküls Nitril wandert und gleichzeitig Kohlenstoffbindung eintritt: $C_3H_5CN + C(Na, H, CH_3)-CN = C_3H_5\overline{C(NNa)CH(CH_3)CN}$.

Derselbe ²⁾ berichtete endlich über eine neue Bildungsweise von Kyanäthin ³⁾ und ähnlichen Basen. Durch Erhitzen von Cyanäthyl mit trockenem Natriumäthylat im Rohre auf 140° und Behandeln des Products mit Wasser ist das Nitril grösstentheils in Kyanäthin umgewandelt, welches sofort rein erhalten wird. Auf diesem Wege hat Wache mit Erfolg aus dem Benzylecyanid das bisher noch nicht beschriebene Kyanbenzylin dargestellt.

R. Holzward ⁴⁾ hat ein dimolekulares Cyanmethyl dargestellt. Die Wechselwirkung zwischen Natrium und Cyanmethyl in ätherischer Lösung verläuft analog der Wirkung von Natrium auf Cyanäthyl (s. o.), indem unter Entwicklung von Methan ein weisser Körper entsteht, welcher mit Wasser Cyannatrium und ein gelbes, bald erstarrendes Oel giebt; dieses giebt, aus einer

¹⁾ JB. f. 1872, 464, 488. — ²⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 584. — ³⁾ JB. f. 1880 397. — ⁴⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 343.

Mischung von Aether und Ligroin umkrystallisirt, schneeweiße Nadeln; bessere Ausbeute wird durch Auskochen des weissen Productes mit wasserhaltigem Aether erhalten. Die Verbindung ist in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzol leicht löslich, in Wasser nicht unbeträchtlich löslich, in Ligroin schwer löslich und schmilzt bei 52 bis 53°; die Dampfdichte entspricht der Formel $C_4H_6N_2$. Durch Kochen mit Wasser bildet sich daraus unter Ammoniakentwicklung die krystallinische Verbindung $C_3H_5N_2O$, Blausäure und ein, Silberlösung reducirender Körper. — Mit *Acetylchlorid* in ätherischer Lösung bildet sich ein gelber, amorpher, leicht zersetzlicher Niederschlag, $(C_4H_6N_2)_2 \cdot CH_3COCl$, welcher, durch Wasser zersetzt, ein weisses, krystallinisches, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver, $C_4H_6N_3$, liefert.

J. Troeger¹⁾ theilte, im Anschluss an Meyer's²⁾ Untersuchungen, über das Verhalten des *Cyanisobutyls* und *Cyanisomyls* gegen *Natrium* Versuche mit. *Kyanbutin*, $C_{15}H_{27}N_3$, wurde aus Natrium (4 g) und Cyanisobutyl (40 g), $CH(CH_3)_2CH_2CN$, erhalten; dabei wurde ein Kohlenwasserstoff (Triphenylmethan) entwickelt. Die freie Base wurde als zähes Oel erhalten, welches allmählich zu sternförmig gruppirten Krystallen erstarrte. *Salzsaures Kyanbutin*, $C_{15}H_{27}N_3 \cdot HCl$, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung erhalten, bildet Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; ausserdem wurde das *Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{27}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, dargestellt. Die zugehörige *Oxybase*, $C_{15}H_{25}N_3(OH)$, liess sich durch Erhitzen von Kyanbutin mit Salzsäure oder besser durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Eisessiglösung, Kochen mit Wasser und Zusatz von Ammon erhalten; sie schmilzt bei 88 bis 89°. Durch Erhitzen von Kyanbutin mit Jodmethyl auf 160° und Ausziehen mit Wasser in der Hitze erhält man *jodwasserstoffsäures Methylkyanbutin*, $C_{15}H_{26}(CH_3)N_3 \cdot HJ$. *Kyanamylin*, $C_{19}H_{13}N_3$, aus Natrium (3,5 g) und Isoamylecyanid (Capronitril) (40 g) erhalten, bildet ein erst nach mehrtägigem Stehen krystallisirendes Oel. Die krystallisirte Verbindung ist eine schwache Base, schmilzt bei 53° und ist in den gewöhnlichen

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 407. — ²⁾ Oben, S. 742 f.

Lösungsmitteln leicht löslich; das *salzsaure Salz* bildet ein weißes hygroskopisches Pulver, das *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_{15}H_{33}N_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$, schöne, rothgelbe Krystalle. Die *Oxybase*, $C_{15}H_{33}(OH)N_2$, durch Einleitung von salpetriger Säure in die Eisessiglösung erhalten, bildet lange, weiße Nadeln und ist nur schwach basisch. Das *Platindoppelsalz* dieser Oxybase, $(C_{15}H_{33}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, wurde aus weingeistiger Lösung durch Verdunsten dargestellt.

G. Patein¹⁾ hat *Cyanverbindungen der Sulfine* untersucht; während Gauhe durch Erhitzen einer weingeistigen Lösung von Triäthylsulfinjodid mit Cyansilber die Verbindung $(C_2H_5)_3SCN$ dargestellt hat, gelang es Patein durch Vermischen einer Lösung von Triäthylsulfinjodid in 90 procentigem Weingeist mit überschüssigem Cyansilber bei gewöhnlicher Temperatur, Filtriren und Abdampfen des Filtrats im Vacuum die Verbindung $(C_2H_5)_3SCN \cdot AgCN$ zu erhalten, welche durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Zusatz von Aether gereinigt wird; der ausgeschiedene Syrup krystallisirt leicht im Vacuum über Schwefelsäure. Auch die entsprechende *Methylverbindung* $(CH_3)_3SCN \cdot AgCN$ wurde in analoger Weise dargestellt und durch Zusatz von Aether in nadelförmigen Krystallen erhalten; ebenso die *Trimethyl-, Triäthyl-, Diäthylmethyl- und Dimethyläthylverbindungen*. Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme der Trimethylverbindung, sind zerfließlich, um so mehr, je mehr Alkohol in das Radical eintritt; sie werden durch Wasser unter Abscheidung von Cyansilber theilweise zersetzt, krystallisiren gut, sind in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich, schmelzen unzersetzt, zersetzen sich aber bei höherer Temperatur in Cyansilber und Cyansulfid; mit Säuren liefern sie das entsprechende Sulfinsalz, Blausäure und Cyansilber.

Urethane, Harnstoffe, Sulfoharnstoffe etc.

Johannes Meister²⁾ berichtete über eine *Condensation zwischen Acetessigäther und Urethan*; eine solche findet nur sehr

¹⁾ Compt. rend 106. 861. — ²⁾ Ann. Chem. 244, 233.

langsam bei gewöhnlicher Temperatur statt und nur Spuren des Condensationsproductes werden gebildet; auch durch Kochen der genannten Verbindungen am Rückflusskühler wird die Ausbeute nicht gesteigert, dagegen wurde beim Erhitzen von 10 g Urethan und 20 g Acetessigäther mit 10 ccm Aether nebst einer geringen Menge Salmiak im Rohre (8 bis 10 Stunden auf 140 bis 150°) nach Abdestillation des Aethers und Waschen des rückständigen Oels mit verdünnter Kalilauge ein dunkelrothes, nach Destillation mit Wasserdampf farbloses Condensationsproduct erhalten, welches dem wässerigen Destillat durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde; nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und so 7,5 bis 8 g eines farblosen, aromatisch riechenden Oels erhalten, welches in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist; es destillirt im Vacuum unter Zersetzung bei 238°. Nach längerem Stehen, sofort in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz, erstarrt das Oel zu langen, spiefsigen Nadeln, die bei 29° schmelzen. In alkoholischer, selbst sehr verdünnter Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine tief bordeauxrothe Färbung. Die Wirkung des Salmiaks bei der Darstellung dieser Verbindung beruht wahrscheinlich auf der Dissociation desselben in Ammon und Salzsäure, welche letztere durch Wasserentziehung wirksam ist. Die Formel der Verbindung ist $C_9H_{13}NO_4$, sie entspricht einem carboxäthylirten β -Amidocrotonsäureäther, $CH_3-[C-(NHCO_2C_2H_5)] = CH-CO_2-C_2H_5$; dieser Aether ist gegen Säuren, selbst verdünnte Salzsäure, äusserst unbeständig; concentrirte Salzsäure zerstört ihn augenblicklich, indem Kohlensäure, Ammon, Chloräthyl und Aceton gebildet werden; dagegen verträgt die Verbindung stundenlanges Kochen mit concentrirter Kalilauge und ist in dieser Richtung dem Urethan ähnlich, welches nur sehr schwierig verseift wird. Alkoholisches Kali wirkt schon in der Kälte auf das in wenig Alkohol gelöste Condensationsproduct ein; dabei wird kohlensaures Kali sofort abgeschieden, indem sich gleichzeitig bei nicht zu verdünnten Lösungen Ammoniakgeruch bemerkbar macht. Das Filtrat von dem kohlensauren Kali lieferte nach Neutralisation mit Kohlensäure oder concen-

trirter Salzsäure, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Kalisalz und Abdestillation des Weingeistes eine dicke, trübe Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit sich in zwei Schichten, von welchen die untere eine Kalisalzlösung, die obere ein aromatisch riechendes Oel bildete, trennte. Das Oel wurde mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung blieb ein aromatisch riechendes, dunkelrothes Oel zurück, welches durch Destillation mit Wasserdampf farblos und rein erhalten wurde. Die Formel der Verbindung ist $C_{12}H_{23}NO_6$; die Structurformel ist noch nicht endgültig festgesetzt; wahrscheinlich entsteht die Verbindung aus zwei Molekülen des *carboxäthylirten β -Amidocrotonsäureäthers*, indem ein Molekül die Gruppe $-CO_2C_2H_5$, das andere die Gruppe $-NH-CO_2C_2H_5$ abspaltet, und die Reste sich unter Anlagerung von 2 Mol. H_2O zusammenlagern; danach würde die Structurformel

$CH_3-C(OH, NH)-CH_2-CO_2C_2H_5, CH_3-C(OH)-CH_2-CO_2C_2H_5$ sein. Mit Barythydrat im Rohre auf 130° erhitzt, liefert die Verbindung Kohlensäure, Essigsäure, Ammoniak und Aceton. Durch Einwirkung von Brom auf das in Wasser suspendirte Condensationsproduct $C_9H_{13}NO_4$ (2 g), bis das Wasser bleibende Gelbfärbung annimmt, Waschen des öligen Products mit Natriumcarbonat in verdünnter Lösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction und Extraction mit Aether wurde nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten, ätherischen Lösung ein stechend riechendes, hellgelbes, auch in Kältemischungen unkrystallisirbares Oel (3,5 g) erhalten, welches mit Wasserdämpfen flüchtig und in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Die Formel der entstandenen Verbindung ist $C_9H_{14}Br_3NO_4$; die Ausbeute beträgt 82 Proc. der theoretischen. Die Constitutionsformel dieser Verbindung ist wahrscheinlich $CH_3-CBr(-NHCO_2C_2H_5)-CBr_2-CO_2C_2H_5$. Dasselbe Product wird mit geringerer Ausbeute erhalten durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf das in letzterem gelöste Condensationsproduct $C_9H_{13}NO_4$. Durch Einwirkung von Chlor auf dieses wird keine analoge Chlorverbindung gebildet; das entstandene Oel zeigt immer wech-

selbste Zusammensetzung; vielleicht ist ein Trichlorderivat gebildet worden, welches langsam unter Verlust von Chlor in ein Monochlorderivat übergeht. — Der carboxylirte β Amidocrotonsäureäther, $C_7H_{13}NO_4$, liefs sich auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Paraamidacetessigäther erhalten; Paraamidacetessigäther¹⁾ (2 Mol.) wurde mit Chlorkohlensäureäther (5,4 g) mehrere Stunden am Rückflufskühler im Oelbade auf 130° erwärmt; nach Aufnehmen mit Kalilauge wurde der Kolbeninhalt mit Wasserdämpfen destillirt, das destillirende Oel dem Destillat mit Aether entzogen, die ätherische Lösung getrocknet und im Vacuum verdunsten gelassen. Das zurückgebliebene Oel zeigte ganz die Eigenschaften der Verbindung $C_7H_{13}NO_4$, und die für diesen Körper oben gegebene Constitutionsformel wird durch diese Darstellungsweise bestätigt. Der Bildungsprocefs verläuft nach der Gleichung $C_4H_5ClO_2 + C_6H_{11}NO_2 = C_7H_{13}NO_4 + HCl$; die Ausbeute betrug 15 Proc. der theoretisch möglichen. Dieser carboxäthylirte β -Amidocrotonsäureäther (5 g) wird durch Erhitzen mit höchst concentrirtem alkoholischem Ammoniak (10 ccm) im Rohr auf 160 bis 170° während mehrerer Stunden und Abdestilliren des Alkohols in einen aus verfilzten Nadelchen bestehenden Krystallbrei verwandelt, welcher nach Absaugen und mehrfacher Umkrystallisation aus Alkohol kleine, bei 131° schmelzende Nadeln liefert, welche in Wasser und Aether unlöslich sind und mit heifsem Wasser vollständig zersetzt werden; in heifsem Alkohol ist die Verbindung leicht, in kaltem schwer löslich; übersättigte Lösungen werden sehr leicht gebildet. Die Analyse zeigte, dafs kein β -Uramidocrotonsäureamid entstanden war, sondern ein Körper, dessen Zusammensetzung sich von der des Amids durch den Mehrgehalt der Elemente des Alkohols unterscheidet: $C_7H_{13}N_3O_3 = C_5H_9N_3O_2 + C_2H_6O$; doch war es nicht möglich, Alkohol zu entfernen, da schon bei 50° Zersetzung eintrat, während über Schwefelsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach vier Wochen keine Aenderung eintrat; wahrscheinlich ist der Alkohol nicht als Krystallalkohol, sondern fester gebunden

¹⁾ JB f. 1862, 844.

vorhanden. Ueber die bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung $C_9H_{13}NO_4$ vor sich gehenden Prozesse werden einige theoretische Bemerkungen gemacht, indem die Wirkung durch einige Versuche von Claisen¹⁾ beleuchtet und mit diesem Resultate parallelisirt wird; bezüglich dieser muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Versuche, Ammoniak aus dem Körper $C_7H_{13}N_3O_3$ abzuspalten, gelangen weder durch Kohlensäure, Eisessig oder trockenen Chlorwasserstoff, die entweder gar nicht, oder auch vollständig zerstörend wirkten. Die Ausbeute des Körpers $C_7H_{13}N_3O_3$ betrug in den günstigsten Fällen 71,4 Proc. der theoretisch möglichen; die Reaction ist eine umkehrbare: wird der Körper längere Zeit in alkoholischer Lösung mit Thierkohle am Rückflusskühler gekocht, so können nur $\frac{1}{2}$ desselben zurückgewonnen werden; der Rest ist in die ursprüngliche Verbindung $C_9H_{13}NO_4$ übergegangen. Ebenso wurde Behrend's β -Uramidocrotonsäureäther²⁾ durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 160° während mehrerer Stunden in den carboxäthylten β -Amidocrotonsäureäther überführt; nach Abdunsten des Alkohols und Erwärmen des rückständigen Krystallbreies mit verdünnter Kalilauge, wodurch unveränderter Aether verseift wurde, liefs sich das abgeschiedene Oel mit Aether extrahiren und nach dem Verdunsten der getrockneten, ätherischen Lösung rein gewinnen. Durch Einwirkung von Ammoniak liefs Behrend's Aether sich in das oben erwähnte Amid, $C_7H_{13}N_3O_3$, überführen; zu diesem Versuche wurde nicht der reine Aether, sondern das rohe, getrocknete Condensationsproduct von Harnstoff und Acetessigäther verwandt; dieses Product (15 g) wurde mit alkoholischem Ammoniak (30 ccm) etwa zwei Stunden im Rohr auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten schieden sich geringe Mengen von *Methyluracil* aus; bei weiterem Eindampfen wurde eine Krystallmasse erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 131° und die Zusammensetzung des genannten Amids zeigte. Der genetische Zusammenhang der drei Körper $C_9H_{13}NO_4$, $C_7H_{12}N_2O_3$ und $C_7H_{13}N_3O_3$ wird durch die Constitutions-

¹⁾ JB. f. 1897, 1966 f. — ²⁾ JB. f. 1895, 654.

formeln $\text{CH}_3\text{—C[—NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{,=CH—[—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{; CH}_3\text{—C[—NHCONH}_2\text{,=HC—[—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{, und CH}_3\text{—C[—NHCONH}_2\text{,=CH—[—C[—OH, —NH}_2\text{, —OC}_2\text{H}_5\text{]};$ die Richtigkeit der letzten Constitutionsformel ist jedoch zweifelhaft, da auch andere Combinationen möglich sind, wie in der Abhandlung näher erörtert wird. Beim Kochen des Körpers $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ mit Wasser wird er in Harnstoff, Aceton, Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Concentrirte Kalilauge wirkt nicht vollständig zerstörend auf das *β*-Uramidocrotonsäureamid ein; wird die Verbindung in kochende Kalilauge (1:1) eingetragen, so wird unter Ammoniakentwicklung ein Oel gebildet, welches bald blätterig-krystallinisch erstarrt und dann in Wasser unlöslich, in Alkohol fast zerfließlich ist; in Aether ist die Verbindung löslich, nur bleibt ein wenig unverändertes Ausgangsproduct ungelöst; nach Verdunstung des Aethers krystallisirt das zurückbleibende Oel nicht mehr. Die gebildete Verbindung hat die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$; sie wird durch Säuren völlig zersetzt und liefert, mit Barythydrat im Rohr auf 130° erhitzt, Kohlensäure, Ammoniak und Aceton. — Bei der Einwirkung von Anilin auf das Condensationsproduct $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$, konnte ein dem Amid analoges Anilid nicht erhalten werden; die gewonnene Verbindung lieferte bei der Analyse Zahlen, die mit keinem einheitlichen Product stimmen, sondern zwischen den für das Anilid und für Diphenylharnstoff berechneten liegen.

Sidney Skinner und S. Ruhemann¹⁾ berichteten ausführlicher²⁾ über die *Wirkung von Phenylhydrazin auf Harnstoff* und einiger seiner Derivate. Folgendes ist nachzutragen: *Diphenylsemicarbazid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH—CO—NHNH}_2$, entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von *Monophenylcarbamid* und Phenylhydrazin unter Ammoniakentwicklung; das mit Aether gewaschene und dann mit Wasser ausgekochte Product wird aus Alkohol krystallisirt; die erhaltenen, rosettenförmig geordneten Nadeln schmelzen bei 170 bis 171° und sind in Aether und Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. — Die von Skinner und Ruhemann untersuchten Carbazide und Semicarbazide

¹⁾ Chem. Soc. J. 53, 550. — ²⁾ Vgl. JB. f. 1887, 685.

liefern mit einem oder wenigen Tropfen Kupfersulfat intensiv gefärbte Lösungen: *Diphenylcarbazid* giebt eine violette, nach Zusatz von Ammoniak scharlachrothe Färbung; *Diphenylsemicarbazid* eine weinrothe Färbung, welche durch Ammoniak oder Salzsäure verschwindet; *Phenylsemithiocarbazid* eine tiefblaue, durch Ammon nicht verschwindende Färbung. *Monophenylcarbamid* und *Monophenylthiocarbamid* geben mit Kupfersulfat keine Färbung; die Färbung ist demnach durch die Hydrazin-Gruppe bedingt und rührt von der oxydirenden Wirkung des Kupfersulfats her; andere Oxydationsmittel, wie z. B. Quecksilberchlorid, bringen gleichfalls Farbenreactionen hervor. *Diphenylcarbazid - Mercurichlorid*, $\text{CO}(\text{NHNH}\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HgCl}_2$, aus einer wässerigen Lösung von Mercurichlorid mit einer alkoholischen Lösung von Diphenylcarbazid erhalten, wobei zuerst violette Färbung eintritt, bildet nach Umkrystallisation aus Alkohol platte Krystalle, die bei 135° plötzlich zersetzt werden; ein Tropfen der alkoholischen Mutterlauge bringt auf Filtrirpapier eine violette Färbung hervor. Diese Quecksilberverbindung wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, indem eine schwarze Substanz gebildet wird, welche mit Ammon einen violetten Niederschlag einer Base liefert; diese Base ist in überschüssigem Ammon löslich und wird durch Kali roth gefärbt. — *Phenylhydrazin-Parabanat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_7 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht aus Lösungen von Phenylhydrazin-Chlorhydrat und Parabansäure beim Zusatz von Natriumacetat oder beim Schütteln einer wässerigen Lösung der Base mit einer wässerigen Lösung der Säure; die Verbindung ist in Alkohol und Aether unlöslich, schmilzt bei 170° unter Zersetzung und wird durch Kochen mit Wasser unter Bildung von Hydrazid zersetzt; sie verträgt Trocknen bei 100° . — *Oxalurhydrazid*, $\text{NH}_2\text{CONH}(\text{COCO}\text{NHNC}_6\text{H}_5)$, durch Kochen der vorgenannten Verbindung mit viel überschüssigem Wasser nach dem Erkalten als gelbliche, geästelte, krystallinische Substanz erhalten, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 215° und reducirt Kupfersulfatlösung mit grüner Färbung. Durch Vermischen der Lösungen von *Oxalursäure*, *Phenylhydrazinchlorhydrat* und Natriumacetat wird nicht

diese Verbindung, sondern *Phenylhydrazinoxalat* und Harnstoff erhalten. — *Anilinchlorhydrat* giebt mit Parabansäure in Gegenwart von Natriumacetat *Anilinparabanat* in dünnen, bei circa 250° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche auch direct aus Anilin und Parabansäure entstehen. — *Phenylhydrazin-Alloxan*¹⁾ wurde beim Vermischen kalter, alkoholischer Lösungen von Alloxan und der freien Base in kurzer Zeit als sehr unbeständiger Niederschlag erhalten; die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $\text{CO}(\text{NHCO})_2\text{C}(\text{OH})\text{NHNHC}_6\text{H}_5$; mit überschüssigem Alloxan liefert die Verbindung *Alloxantin*. — α -*Phenylpiperylthiocarbamid*, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{CSNHC}_6\text{H}_5$, entsteht beim Zusatz von Phenylisothiocyanat zu Piperidin als eine aus Alkohol umkrystallisirbare, bei 103 bis 104° schmelzende Substanz.

Ludwig Gattermann²⁾ hat über *Harnstoffchloride* und deren synthetische Anwendung Untersuchungen ausgeführt. *Harnstoffchlorid* (Carbaminsäurechlorid), $\text{Cl}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ³⁾, entstand, wenn bei circa 400° ein mälsig starker Strom von Phosgen über 20 bis 30 g getrocknetem Salmiak in einem 200 bis 300 ccm fassenden Fractionirkolben geleitet wurde; das Phosgengas passirte zuerst eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche; die Röhren des angewandten Apparates müssen möglichst weit sein, um Verstopfungen vorzubeugen, und die Operation muß an einem nicht allzu hellen Orte ausgeführt werden und bei nicht allzu hoher äusserer Temperatur vorgehen, um die Ausbeute nicht zu verschlechtern; nöthigenfalls kann das Condensationsrohr mit einem Wasserkühler umgeben werden. — Das Harnstoffchlorid destillirt als eine farblose Flüssigkeit in die einerseits mit dem Fractionirkolben, andererseits mit dem Abzuge verbundene, doppelt tubulirte Vorlage, welche bei hoher Lufttemperatur auch abgekühlt werden muß. Dieses Chlorid besitzt einen zugleich an Salzsäure und Isocyansäure erinnernden heftigen Geruch; es hält sich bei niedriger Temperatur unter Abschlufs von Feuchtigkeit längere Zeit unzersetzt, wird aber bei mittlerer Temperatur zum Theil polymerisirt, zum Theil in Cyamelid verwandelt. Der Siedepunkt

¹⁾ Vgl. Pellizari, JB. f. 1887, 696. — ²⁾ Ann. Chem. 244, 29 bis 74; vgl. JB. f. 1887, 677. — ³⁾ Vgl. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 45, 354 (1843).

liegt bei 61 bis 62°; bei vorsichtigem Destilliren wird mehr als die Hälfte in obiger Weise zersetzt, und selbst das Destillat ist nur scheinbar unzersetzt übergegangen, indem Isocyansäure und Salzsäure sich gebildet haben, welche dann bei niedriger Temperatur wieder zu Harnstoffchlorid vereinigt werden; bei niedriger Temperatur erstarrt bisweilen das Harnstoffchlorid zu prächtigen, mehr als zolllangen, derben Säulen, welche bei 50° schmelzen. Durch Wasser wird Harnstoffchlorid zu Salmiak und Kohlensäure umgesetzt; durch Aetzkalk spaltet es sich in Salzsäure und Isocyansäure; mit überschüssigem Alkohol liefert es Urethan, während überschüssiges Chlorid mit Alkohol Allophansäureäther bildet; bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Amine entstehen Harnstoffe; auch Aldehyde, Malonsäureäther, Zucker und andere Verbindungen werden von dem Chlorid heftig angegriffen. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläther werden in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Salzsäureabspaltung Carbonsäureamide gebildet. *Methylharnstoffchlorid* und *Aethylharnstoffchlorid* sind bereits beschrieben¹⁾; der Siedepunkt des letzteren wird nunmehr zu 92 bis 93° angegeben. Für die *Constitution* der Harnstoffchloride nimmt Gattermann an, daß sie die den Säurechloriden charakteristische Gruppe $-C=O-Cl$, und demnach zugleich eine Amid- oder substituirte Amidgruppe enthalten, während Er Habich's und Limpricht's (l. c.), sowie neuerdings Hentschel's²⁾ Annahme nicht beistimmt. — In Gemeinschaft mit Breithaupt untersuchte Gattermann ferner die *Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Alkohole*. Mit überschüssigem *Methylalkohol* liefert Harnstoffchlorid unter Zischen und heftiger Erwärmung nach Versetzen des Productes mit Wasser, Ausziehen mit Aether und Verdunsten des Aethers *Carbaminsäure-Methyläther* tafelförmige, bei 52° schmelzende Krystalle; fügt man dagegen zu überschüssigem Harnstoffchlorid langsam Methylalkohol, so wird ein festes, weißes Reactionsproduct erhalten, welches nach Versetzen mit Wasser und Umkrystallisation des weißer

¹⁾ Gattermann und Schmidt, JB. f. 1887, 677; vgl. auch Habich und Limpricht, JB. f. 1858, 239: salzsaure Cyansäureäther. — ²⁾ In der JB. f. 1885, 590 ausgezogenen Abhandlung.

Niederschlag aus heissem Wasser *Allophansäure-Methyläther*, $\text{NH}_2\text{--CO--NH--CO}_2\text{CH}_3$, in farblosen, bei 208° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln absetzt, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem wenig löslich sind. — Mit *Aethylalkohol* liefert Harnstoffchlorid in einem Fall Urethan, bei 49° schmelzend, in quantitativer Ausbeute, während andererseits *Aethylallophanat* entsteht. Mit Octylalkohol resultirt *Allophansäure-Octyläther*, $\text{NH}_2\text{--CO--NH--CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$, als in heissem Alkohol ziemlich leicht lösliche, in Wasser unlösliche, bei 155 bis 156° schmelzende, seidenglänzende Nadeln. Mit *Cetylalkohol* in ätherischer Lösung liefert Harnstoffchlorid einen weissen Körper, der sich nach Umkrystallisiren aus Alkohol als *Allophansäure-Cetyläther* erwies, der weisse, bei 70° schmelzende Blätter bildet. — Mit *Aethylenchlorhydrin* in ätherischer Lösung entsteht unter heftiger Reaction *Chloräthylcarbammat*, $\text{NH}_2\text{--COOC}_2\text{H}_4\text{Cl}$, welches in kaltem Wasser unlöslich ist, aus heissem Wasser in farblosen, stark lichtbrechenden, bei 115° ohne Zersetzung schmelzenden Blättern krystallisirt. — Mit *Aethylenalkohol* im Ueberschuss reagirt Harnstoffchlorid heftig und liefert ein in Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. schwer lösliches, in Wasser, Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht lösliches Product, welches nur in Form krystallinischer Flocken gewonnen wird, bei 147 bis 149° schmilzt und aus *Aethylencarbamat*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCONH}_2)_2$, besteht. — Mit *Glycerin* (1 Mol.) liefert Harnstoffchlorid (3 Mol.) ein gelatinöses Product, welches nach Auswaschen mit Wasser und Krystallisation aus Eisessig aus *Glycerincarbamat*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCONH}_2)_3$, besteht; diese Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln, ausser Eisessig, unlöslich und krystallisirt in zu Drüsen vereinigten, bei 215° schmelzenden Nadelchen. — Mit *aromatischen Alkoholen* reagirt Harnstoffchlorid noch leichter; mit ätherischem *Phenol* wird leicht und quantitativ *Phenylcarbammat* (Nadeln vom Schmelzpunkt 143°)¹⁾ erhalten. *Thiophenol* lieferte *Phenylthioallophanat*, $\text{NH}_2\text{--CO--NH--CO}\cdot\text{SC}_6\text{H}_5$, wenn überschüssiges Harnstoffchlorid angewandt wurde; die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 218° schmelzenden Blättern.

¹⁾ JB. f. 1869, 429 (Carbaminsäure-Phenol).

chen. Mit α -Naphthol liefert Harnstoffchlorid, in molekularen Mengen zusammengebracht, α -Naphthylcarbamate, $\text{NH}_2\text{-CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, welches, aus Alkohol krystallisirt, büschelförmig gruppirte, bei 158° schmelzende Nadeln bildet; mit β -Naphthol entsteht in der gleichen Weise β -Naphthylcarbamate, welches in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich, in Wasser fast unlöslich ist und aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 187° schmelzen. — Mit Thymol lieferte überschüssiges Harnstoffchlorid Thymolallophanate, $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3)$, welches aus Alkohol als warzenförmig gruppirte, bei 190° schmelzende Kryställchen erhalten wird. Das durch Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Guajacol entstehende Guajacolcarbamate, $\text{NH}_2\text{-CO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-OCH}_3$, zeichnet sich durch große Krystallisationsfähigkeit aus; die Verbindung krystallisirt aus Alkohol oder heissem Wasser in prächtigen, langen, farblosen, bei 127° schmelzenden Nadeln. — Auf mehrwerthige Phenole wirkt Harnstoffchlorid mit Leichtigkeit ein, doch wird hier gelinde Erwärmung empfohlen; mit ätherischem Brenzcatechin entsteht *o*-Phenylencarbamate, $\text{C}_6\text{H}_4=(\text{NH}_2\text{-CO}_2)_2$, welches aus Alkohol in feinen, weissen, bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirt; mit Resorcin bildet sich *m*-Phenylencarbamate, welches aus Wasser oder Alkohol in glänzenden, farblosen, bei 194° schmelzenden Nadeln krystallisirt; mit Hydrochinon entsteht *p*-Phenylencarbamate, aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirend und bei 236° schmelzend. Mit Pyrogallol in ätherischer Lösung erhält man Pyrogallolcarbamate, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCONH}_2)_3$, aus Alkohol in glänzenden, farblosen, bei 178° schmelzenden Blättern krystallisirend. Mit Salicylaldehyd lieferte Harnstoffchlorid ein stickstoffreies Reactionsproduct, welches mit dem sogenannten Disalicylaldehyd identisch war; das Harnstoffchlorid verhält sich demnach hier wie andere Säurechloride und dabei wird die oben erwähnte Annahme über seine Constitution gestützt. — Die Darstellung eines Carbamats bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Alkohole wird sich voraussichtlich dazu anwenden lassen, durch eine einfache Stickstoffbestimmung in dem gebildeten Carbamate die Anzahl der Hydroxylgruppen in der ursprünglichen Verbindung zu

bestimmen. — In Gemeinschaft mit G. Schmidt untersuchte Gattermann ferner die *Einwirkung der Harnstoffchloride auf Kohlenwasserstoffe*; die oben erwähnten Harnstoffchloride reagiren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Säureamiden in solcher Ausbeute, daß diese Methode in vielen Fällen als Darstellungsmethode der entsprechenden Säuren sich eignen dürfte. Wenn der Kohlenwasserstoff weniger werthvoll als das Chlorid war, wurde von ersterem das Doppelte der theoretischen Menge angewandt; im anderen Falle wurde das 1¹/₂-fache der theoretischen Menge des Harnstoffchlorids angewandt; außerdem wurde die dreifache Menge des Kohlenwasserstoffs an Schwefelkohlenstoff zur Verdünnung hinzugefügt und in dieses Gemisch allmählich unter Umschütteln und nöthigenfalls Erwärmen im Wasserbade pulverisirtes Aluminiumchlorid (eine dem Harnstoffchlorid gleiche Gewichtsmenge) eingetragen; nach Beendigung der Reaction gießt man die Schwefelkohlenstoffschicht, aus welcher man etwas unveränderten Kohlenwasserstoff gewinnt, ab, wäscht das Reactionsproduct mit neuen Mengen Schwefelkohlenstoff und zersetzt es mit Wasser unter Kühlung; die Amide scheiden sich dadurch in fester Form ab und werden aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol einmal umkrystallisirt und dadurch rein und meistens prächtig krystallisirt erhalten. Zur Verseifung werden die reinen Amide mit wässriger Kalilauge oder, wenn sie in heißem Wasser nicht löslich sind, mit concentrirtem, alkoholischem Kali am Rückflußkühler, bis die Ammonientwicklung beendet ist, gekocht; nach Abdampfen des Alkohols und Aufnehmen des Restes mit Wasser wird das unverseifte Amid den wässrigen Lösungen durch Aether entzogen; nach Ansäuern der wässrig alkalischen Lösung mit Salzsäure fallen die Säuren fast vollständig aus und werden aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Mit *Benzol* reagirt *Harnstoffchlorid* schwieriger, als mit den Homologen des ersteren, daher wird die Reaction durch Wärme unterstützt; es entsteht *Benzamid* mit fast quantitativer Ausbeute, aus Wasser in perlmutterglänzenden, bei 127° schmelzenden Blättern krystallisirend; durch Verseifung entsteht *Benzoësäure*. *Aethylharn-*

stoffchlorid und Benzol lieferte das bei 256 bis 260° destillirende und nach der Destillation sofort erstarrende *Aethylbenzamid*, $C_6H_5-CO-NHC_2H_5$, welches aus Alkohol in derben, glänzenden, bei 67° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Beim Verseifen entsteht Aethylamin und Benzoësäure. — Mit Toluol lieferte Harnstoffchlorid in der Kälte *p-Toluylsäureamid*, welches aus heissem Wasser in blendendweissen Nadeln oder grossen, tafelförmigen Krystallen krystallisirt und bei 156° schmilzt; mit Kalilauge wird es quantitativ in *p-Toluylsäure*. Schmelzpunkt 179°, übergeführt; *Methylharnstoffchlorid* liefert mit Toluol das bereits beschriebene¹⁾ *methylsubstituirte p-Toluylsäureamid*; es wird mit Kali zu einer bei 179° schmelzenden Säure verseift. *Aethylharnstoffchlorid* und Toluol liefern *Aethyltoluylsäureamid*, $C_7H_6-CO-NH-C_2H_5$, aus Wasser in derben, glänzenden, bei 90° schmelzenden Nadeln krystallisirend; bei der Verseifung entsteht hier ebenfalls *p-Toluylsäure*. Harnstoffchlorid und Cumol liefern das *Amid der Cuminsäure*, $C_9H_7C_6H_4-CO-NH_2$, aus Wasser in farblosen, zwischen 155 und 160° schmelzenden Nadeln krystallisirend; es wird erst durch zweitägiges Kochen mit concentrirtem Kali verseift; die gebildete Säure schmilzt bei 116°; die Substitution hat in der Parastellung stattgefunden. Harnstoffchlorid und o-Xylol liefern ein *Amid* in langen, glänzenden, bei 130 bis 131° schmelzenden Nadeln, welches beim Verseifen die sog. *p-Xylylsäure* bildet; die Substitution ist in die Parastellung eingetreten. Mit m-Xylol entsteht das *Amid der Xylylsäure* in langen, glänzenden, bei 180° schmelzenden Nadeln²⁾. Mit p-Xylol entsteht das *Amid der Isoxylylsäure* in farblosen, bei 186° schmelzenden Nadeln; mit Cymol trat keine Reaction ein. Mit Pseudocumol bildet sich das *Amid*, $(CH_3)_3C_6H_2-CONH_2$, aus Alkohol in glänzenden, bei 200 bis 201° schmelzenden Krystallen krystallisirend, welche beim Verseifen *Durylsäure* lieferten; Mesitylen führte zur Bildung der *Isodurylsäure*. Mit Durol wird das aus verdünntem Alkohol in atlasglänzenden Tafeln krystallisirende, bei 172 bis 173° schmelzende *Amid einer Tetramethylbenzoësäure*, $(CH_3)_4C_6H-CONH_2$, erhalten, welches äusserst

¹⁾ JB. f. 1887, 678; dort *p-Toluylmethylanilid* genannt. — ²⁾ Ueber Xylylsäure siehe JB. f. 1868, 369.

wierig zu verseifen ist. Die Tetramethylbenzoesäure krystallisiert aus Alkohol in farblosen, bei 112° schmelzenden Nadeln. Mit *Naphtalin* entsteht in der Kälte *Naphtoësäureamid*, $C_{11}H_7CONH_2$, welches zur Trennung von etwas Naphtalin aus viel heissem Wasser umkrystallisirt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es seidenglänzende, farblose, bei 202° schmelzende Blätter, die mit Kali α -*Naphtoësäure* liefern. — Mit α -*Aethylnaphtalin* entsteht (nach Ihm und Harris) *Aethylnaphtoësäureamid*, $C_2H_5-C_{10}H_6CONH_2$, aus Alkohol in farblosen, bei 166° schmelzenden Nadeln krystallisirend; die entsprechende *Säure* krystallisirt in glänzenden, lichtbrechenden Nadeln, die bei 132° schmelzen. Mit *Acenaphten* liefert Harnstoffchlorid das *Amid einer Acenaphtenbenzoesäure*, $C_{15}H_{11}ON$, in farblosen, bei 198° schmelzenden Blättern, welche mit Kali die bei 217° schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisirende *Acenaphtoësäure*, $C_{15}H_{10}O_2$, liefert. Mit *Thiotolol*, aber nicht mit *Thiophen*, gelingt die Reaction gegen Harnstoffchlorid; da das entstandene Amid in Wasser ziemlich leicht löslich ist, muss die gesammte wässrige Flüssigkeit sammt dem Niederschlage mit Aether ausgezogen werden. Das Amid bildet schöne, glänzende Nadeln, die bei 119° schmelzen und beim Verseifen die *Methylthiophensäure*¹⁾ liefern. — Mit *Metathiozol* entsteht (nach Ihm und Zelinski) ein bei 115 bis 116° schmelzendes, in farblosen Nadeln krystallisirendes *Amid*, $(CH_3)_2-C_4HSCONH_2$, welches durch Verseifen die entsprechende, bei 171 bis 172° schmelzende, in schönen Nadeln krystallisirende *Säure* liefert. — Mit *Trimethylthiophen* entsteht ein aus Wasser gut krystallisirendes, bei 146 bis 147° schmelzendes *Amid*, $(CH_3)_3-C_4SCONH_2$, welches eine aus Alkohol in dicken, bei 207 bis 208° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Säure* beim Verseifen liefert.

Phenoläther reagiren mit Harnstoffchlorid noch leichter als die Phenolwasserstoffe; in Gemeinschaft mit Hefes führte Gattermann solche Synthesen aus. In ein Gemisch von 1 Mol. Phenoläther, 1½ Mol. Harnstoffchlorid und Schwefelkohlenstoff (der einfachen Gewichtsmenge des Phenoläthers) wurde pulverisirtes

¹⁾ JB. f. 1886, 1358.

Aluminiumchlorid (eine dem Harnstoffchlorid gleiche Gewichtsmenge) eingetragen und bisweilen anfangs im Wasserbade erhitzt; zur Vollendung der Reaction wurde schliesslich wieder kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, die Schwefelkohlenstoffschicht sodann abgegossen und das zurückgebliebene Reactionsproduct nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff durch Wasser zersetzt; das ausgeschiedene Amid wird aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Harnstoffchlorid und *Ansol* liefern *Anisamid*, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2$, in langen, farblosen Nadeln oder in Tafeln, die in Wasser mässig leicht löslich sind und bei 162 bis 163° schmelzen. Henry's¹⁾ Angabe über den Schmelzpunkt dieser Verbindung beruht, wie Gattermann zeigt, auf einem Irrthum. Das Amid lieferte beim Verseifen nach Entfernung des noch unverseiften Amids mit Aether und Zusatz von Salzsäure farblose *Anissäure*, die aus verdünntem Alkohol in prächtigen, glänzenden Nadeln erhalten wurde. Mit *Phenetol* liefert Harnstoffchlorid das *Amid der p-Oxäthylbenzoesäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}_2$, aus verdünntem Alkohol in grossen, derben Prismen krystallisirend, die bei 202° schmelzen; mit alkoholischem Kali wird das Amid nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler verseift unter Bildung von *p-Oxäthylbenzoesäure*²⁾; diese lieferte, mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 130° erhitzt, *p-Oxybenzoesäure*. — *o-Kresolmethyläther* und *Harnstoffchlorid* bilden leicht und mit fast quantitativer Ausbeute das *Amid der Methoxytoluylsäure*, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_7\text{H}_6-\text{CONH}_2$, welches aus verdünntem Alkohol in prächtigen, dendritisch verzweigten Krystallen anschießt, die bei 144° schmelzen und beim Verseifen mit alkoholischem Kali die entsprechende Säure liefern; diese krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 193° schmelzenden Nadeln, sie ist mit Schall's³⁾ *p-Oxy-m-toluylmethyläthersäure* identisch; sie enthält die Carboxylgruppe in der Parastellung zu Methoxyl. — *o-Kresoläthyläther* und *Harnstoffchlorid* bilden ein aus sehr verdünntem Alkohol in langen, farblosen, bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisirendes

¹⁾ JB. f. 1869, 612. — ²⁾ JB. f. 1879, 760 (Aethyl-p-oxybenzoesäure). —

³⁾ JB. f. 1879, 689.

Amid, $C_7H_5O-C_6H_4-CONH_2$; die entsprechende Aethersäure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 199° schmelzen; die Säure wird durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr zersetzt. — *p*-Kresolmethyläther und Harnstoffchlorid lieferten ein in farblosen Nadeln bei 163° schmelzendes *Amid* der von Schall¹⁾ dargestellten *p*-Homosalicylmethyläthersäure, welches beim Verseifen diese Säure lieferte; die Formel ist $CH_3O-C_6H_4-CONH_2$ und wird die Constitution näher erörtert; mit rauchender Salzsäure im Rohr erhitzt, lieferte die Säure (*a*-)*o*-Oxy-*m*-toluylsäure. — *p*-Kresoläthyläther gab ein aus verdünntem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes *Amid*, $C_2H_5O-C_6H_4-CONH_2$, welches bei 152° schmilzt; durch Verseifen mit Salzsäure lieferte dies die gleiche, bei 151° schmelzende Oxytoluylsäure. — Thymolmethyläther und Harnstoffchlorid lieferten leicht ein aus schwach verdünntem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 149° schmelzendes *Amid*, $CH_3O-C_{10}H_{12}-CONH_2$, welches mit Alkohol leicht übersättigte Lösungen bildet und nur schwer verseifbar ist; die entsprechende Säure ist früher von Leuckart und Schmidt²⁾ dargestellt worden und krystallisirt in derben Nadeln, die bei 139° schmelzen; die Constitution der Säure ist nicht sicher festgestellt worden. — Thymoläthyläther reagirt schwieriger auf Harnstoffchlorid; das gebildete *Amid*, $C_2H_5O-C_{10}H_{12}-CONH_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 127° schmelzenden Nadeln; dasselbe ist schwer verseifbar und liefert eine in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Säure, welche aus diesem in derben, bei 159° schmelzenden Prismen krystallisirt. — Aethylenphenoläther und Harnstoffchlorid reagiren heftig auf einander; das entstandene *Amid* konnte nur undeutlich krystallinisch erhalten werden; es ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt; es schmilzt unter Zersetzung bei 280° und hat die Zusammensetzung $C_2H_4(O-C_6H_4-CONH_2)_2$. — Brenzcatechinäthyläther reagirt etwas schwierig mit Harnstoffchlorid; das *Amid* liefs sich nicht aus dem Reactionsproduct beim Versetzen

¹⁾ JB. f. 1879, 689. — ²⁾ JB. f. 1885, 590.

mit Wasser in fester Form ausscheiden; daher wurde das dabei resultirende Oel sofort mit concentrirtem, wässerigem Kali einen Tag lang gekocht; die Lösung lieferte dann bei Zusatz von Salzsäure *Veratrumsäure*; die Carboxylgruppe befindet sich auch bei dieser in der Parastellung zu einer Methoxylgruppe, $C_6H_3(OCH_{3(10)}OCH_{3(21)}COOH_{1(4)})^1$. — α -Naphthylmethyläther liefert mit Harnstoffchlorid in erwähnter Weise leicht ein in heißem Wasser fast unlösliches, in Alkohol ziemlich schwer lösliches Amid, $CH_3O-C_{10}H_8-CONH_2$, welches lange, seideglänzende, bei 234° schmelzende Nadeln bildet; mit alkoholischem Kali lieferte es eine entsprechende, bei 232° schmelzende Säure, die aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirte und durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schmelzen mit Kali entweder unveränderte Säure oder unter Abspaltung von Kohlensäure α -Naphthol lieferte. — Der zur Darstellung des Amids angewandte α -Naphthylmethyläther wurde nach einer von Henriques dem Verfasser (Gattermann) mitgetheilten, für die entsprechenden Aethylverbindungen anwendbaren Methode dargestellt, indem α -Naphthol (25 g), absoluter Methylalkohol (25 g) und concentrirte Schwefelsäure (10 g) vier Stunden am Rückflusskühler im Oelbade auf 125° erhitzt wurden, während ein kleiner Ueberdruck durch Quecksilber gehalten wurde, das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, die ölige Schicht von Naphthol durch Waschen mit Kali befreit und dann rectificirt; man erhält fast die theoretische Ausbeute. — α -Naphthyläthyläther und Harnstoffchlorid geben ein aus heißem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirendes Amid, welches bei 244° schmilzt; die entsprechende Säure schmilzt bei 214° und ist Oxäthylnaphtoesäure, $C_2H_5O-C_{10}H_8-COOH$, welche ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in prächtigen, farblosen Blättern krystallisirendes Natriumsalz, $C_2H_5O-C_{10}H_8-COONa \cdot 3H_2O$, liefert. Das Calciumsalz, $(C_2H_5O-C_{10}H_8-COO)_2Ca \cdot 3H_2O$, bildet farblose Nadeln und ist ebenfalls schwer löslich. Es gelang auch hier nicht, die Oxäthylgruppe zu verseifen. — β -Naphthylmethyläther und Harnstoffchlorid geben ein aus Alkohol nur undeutlich krystalli-

¹⁾ Vgl. JB. f. 1887, 1032.

sirendes *Amid*, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{16}-\text{CONH}_2$, welches bei 186° schmilzt und nicht verseifbar ist; auch Aethylnitrit ist ohne Wirkung. — β -*Naphtyläthyläther* liefert ein aus Alkohol in prächtigen, grossen Tafeln krystallisirendes *Amid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CONH}_2$, welches bei 161° schmilzt und sich nicht verseifen läßt.

A. P. N. Franchimont und E. Klobbie¹⁾ untersuchten einige *neue Harnstoffderivate*. *Nitrohydantoin*, $\text{NO}_2-\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$, durch Abdampfen einer Lösung von reinem Hydantoin in dem fünffachen Gewichte wasserfreier Salpetersäure (acide nitrique réel) im Wasserbade erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in Prismen, sowie aus Wasser in Nadeln, und schmilzt bei 170° unter Zersetzung. — *Nitrolacetylharnstoff*, $\text{NO}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$, wird auf analoge Weise dargestellt und in theoretischer Ausbeute gewonnen; er krystallisirt aus Benzol in grossen, rhombischen Tafeln, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger, in Aether, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich und schmilzt bei 148° unter Gasentwicklung. — α -*Ureidopropionamid*, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}-\text{CONH}_2)-\text{CONH}_2$, wurde bei der Darstellung von Lactylharnstoff nach Heintz einmal erhalten; es bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine Nadeln, die in Wasser löslich, in Aether unlöslich sind; mit kochender Salzsäure entsteht Lactylharnstoff. Die Verbindung schmilzt bei 196° . Bei derselben Reaction entstand das α -*Ureidopropionitril*, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)-\text{CN}$, welches aus Alkohol kleine, bei 106° schmelzende Prismen bildet, in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether wenig löslich ist und mit Salzsäure Lactylharnstoff liefert. *Dinitroäthylencarbamid*, $\text{NO}_2-\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{NO}_2$ ²⁾, durch Lösen von Aethylenharnstoff in Salpetersäure und Eingiessen des Productes in Wasser erhalten, bildet farblose Prismen, die in Alkohol schwer löslich sind und bei 210° schmelzen. Mit Wasser gekocht, liefert es unter Kohlensäure-Abspaltung einen dem *Dinitroäthylendiamin* isomeren, bei 174° schmelzenden, stark sauren Körper, dessen concentrirte wässrige Lösung, mit Kalihydrat erhitzt, eine Kaliverbindung

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 7, 11. — ²⁾ Siehe das folgende Referat.

ausscheidet, ohne daß dabei alkalische Dämpfe entwickelt werden.

— *Dinitroglycoluril*, $\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{NH}$, entsteht beim Auflösen von Glycoluril in Salpetersäure und Eingießen der Lösung in Wasser als ein in Alkohol schwer lösliches weißes Pulver, welches bei 217° sich zersetzt und beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäure- und Stickoxydulentwicklung eine mit der *Hydantoinsäure* isomere Verbindung ¹⁾ liefert.

Glycoldimethyluril, $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{NH}$

oder $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)$, nach Schiff's Methode ²⁾ aus Glyoxal und Monomethylharnstoff erhalten, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, schmilzt bei 260° und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer und in Aether nicht löslich. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefert es *Dinitroglycoldimethyluril* (siehe unten); diese Verbindung wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt; es ist ein weißes, beim Erhitzen ent-

flammendes Pulver. *Isosuccinurid*, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Harnstoff und Isobernsteinsäure mit Phosphoroxychlorid dargestellt, bildet aus kochendem Wasser krystallinische Krusten; es wird durch Sublimation im luftleeren Raume bei circa 190° rein erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 192° , ist in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether wenig löslich.

Dieselben ³⁾ berichteten über einige *Ureide* und ihre *Nitroderivate*. Während Sie früher in den oben erwähnten Nitroderivaten die Nitrogruppen an Kohlenstoff gebunden annahmen, wurden später Beobachtungen gemacht, welche mit Sicherheit den Schluß zulassen, daß die Nitrogruppen an Stickstoff gebunden sind. Dies wird durch den Zerfall des *Nitrohydantoins* beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und *Nitroamidoacetamid*, $\text{CH}_2(\text{NHNO}_2)-\text{CONH}_2$, vom Schmelzpunkt 134° , dargethan, welcher Körper weiter unter Bildung von *Glycolamid* zerfällt. Das *Mononitro-*

¹⁾ Siehe das folgende Referat. — ²⁾ JB. f. 1867, 498. — ³⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 7, 206.

hydantoïn ist demnach $\text{CH}_2 - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CO} - \text{NH} - \text{CO}$. *Mononitroacetonharnstoff*, aus Acetonharnstoff und Salpetersäure erhalten, hat

die Constitution $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CO} - \text{NH} - \text{CO}$; es ist wenig in Wasser, mehr in Alkohol, Aether und Chloroform löslich und zeigt den Schmelzpunkt 140 bis 141°. Seine oben angeführte Constitution ist dadurch bewiesen, daß er durch Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickoxydul α -Oxyisobutyryl-amid und α -Oxyisobuttersäure liefert. *Dinitroäthylencarbamid* (siehe oben) oder — wenn man mit Franchimont und Klobbie für solche Körper, bei welchen der Harnstoffrest an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, den Namen „Ureine“ benutzt — *Äthylendinitroureïn* ist als $\text{CH}_2 - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CO} - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH}_2$ aufzufassen:

es bildet mit Natriumhydroxyd eine farblose, in Wasser lösliche Verbindung; diese wird durch Silbernitrat gefällt. Mit kochendem Wasser wird daraus *Äthylendinitramin*, $\text{NH}(\text{NO}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}(\text{NO}_2)$, gebildet, aus welchem ein charakteristisches Kupfersalz zu erhalten ist; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Glycol und Aldehyd. — Das von dem früher erwähnten *Dinitro-*

glycoluril, $\text{CO} - \text{NH} - \text{CH} - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CO} - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH} - \text{NH}$, oder *Acetylendinitroureïn* erhaltene Isomere der Hydantoïnsäure

ist *Glycolureïn*, $\text{CO} - \text{NH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{NH}$. — Symmetrisches *Dinitroglycoldimethyluril* oder *Acetylendimethyldinitroureïn*,

$\text{CO} - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{N}(\text{NO}_2) - \text{CH} - \text{N}(\text{CH}_3)$, wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert. — *Glycoltetramethyluril* oder *Acetylen-*

tetramethylureïn, $\text{CO} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CH} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CH} - \text{N}(\text{CH}_3)$, aus Glyoxal und symmetrischem Dimethylharnstoff, durch Vermischen ihrer wässerigen Lösungen erhalten, schmilzt bei 217°, ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und Benzol löslich und liefert, mit Salpetersäure behandelt, *Acetylentrimethylmononitroureïn*, indem eine Gruppe CH_3 durch NO_2 substituirt wird; diese bei 225 bis 226° schmelzende Verbindung wird durch Kochen mit Wasser nicht

verändert. — *Dimethylglycoluril* oder *Dimethylacetylendiurein*,

$\text{CO-NH-C(CH}_3\text{)-NH-CO-NH-C(CH}_3\text{)-NH}$, aus wässerigen Lösungen von Harnstoff und Diacetyl erhalten, ist in Wasser schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich, schmilzt nicht bei 290° und wird durch Salpetersäure in *Dimethylacetylendinitro-urein* überführt, indem der Wasserstoff der zwei dem CO benachbarten NH-Gruppen durch NO_2 ersetzt wird. Diese Verbindung läßt sich bei 230° noch nicht zersetzen. — Die Besprechung der Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome der Imidgruppen und des Einflusses, welcher von gewissen Atomgruppen auf diese ausgeübt wird, bildet den Schluß der Abhandlung.

Carl von Kutschig¹⁾ hat durch *Einwirkung* von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff einen Körper von der Formel $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{PS}_2\text{O}_7$, wahrscheinlich $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-S.PH.SNH}_2$, demnach ein *Biuret-* oder *Allophansäurederivat*, dargestellt. Phosphorpentasulfid (2 Thle.) und Harnstoff (1 Thl.) werden, innig gemischt, auf dem Wasserbade im Kolben in der Weise erhitzt, daß auch der Kolbenhals warm bleibt. Es bildet sich dann im Laufe von 20 bis 30 Minuten eine den ganzen Kolben erfüllende, blasige Masse, welche nach Uebergießen mit Wasser, wobei Schwefelwasserstoff entwickelt wird, Filtriren (nach dem Aufhören der Gasentwicklung) und Eindampfen des Filtrats erst Ammoniumphosphat und später die neue Verbindung liefert. Diese ist mehrfach aus Wasser umzukrystallisiren und zeigt dann farblose, monokline Krystalle, die sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber schwer lösen; die Substanz reagirt sauer; sie liefert zwei *Silbersalze*; in essigsaurer Lösung entsteht $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{AgPS}_2\text{O}_7$, in ammoniakalischer Lösung $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{Ag}_3\text{PS}_2\text{O}_7$. Bei der Behandlung mit Bromlauge oder directer Destillation mit Natron giebt sie nur ein Stickstoffatom ab; mit aufgeschlämmtem Bleioxyd entschweifelt, liefert sie Biuret, mit kochender Salzsäure behandelt, entsteht dieses, Phosphorsäure und etwas Ammon; wird sie mit Salzsäure im Kohlensäurestrom gekocht, so enthält die Lösung unterphos-

¹⁾ Monatsh. Chem. 9, 406.

phorige Säure: $C_2H_3N_3PS_2O_2 + 2H_2O = C_2H_3N_3O_2$ (Biuret)
 $+ H_3PO_2 + 2H_2S$.

F. Emich¹⁾ berichtete über die *Amide der Kohlensäure* im weitesten Sinne des Wortes. — Lossen und Schieferdecker²⁾ bezeichneten solche Körper als Amide der Kohlensäure, die nach der Gleichung $mCO_2 + nNH_3 = C_mH_{3n-2p}N_nO_{2m-p} + pH_2O$ sich bilden oder zersetzen. Bei der Einwirkung von Kohlensäure, Kohlenstoffoxychlorid oder Kohlensäureester auf Ammon entstehen Carhaminsäure, Harnstoff, Guanidin, Cyanursäure, Melanurensäure und Cyanamid; für die fünf erstgenannten Verbindungen ist der Zerfall in Kohlensäure und Ammon unter Wasseraufnahme schon früher nachgewiesen worden. Außerdem entstehen bei der Reaction, neben den genannten sechs Verbindungen, Körper, welche auch als Amide der Kohlensäure aufgefaßt werden können, indem sie durch Zu- oder Austritt von Kohlensäure, Ammon oder Wasser gebildet werden; solche Körper sind: Cyansäure, Cyamelid, Carbonyldibiuret, Carbonyldiharnstoff, für welche der Zerfall in Kohlensäure und Ammon unter Wasseraufnahme nachgewiesen ist; weiter: Biuret, Dicyandiamidin, Biuretdicyanamid, Dicyandiamid, Amidodicyansäure, Biguanid, Melam, Mellon, Cyanilsäure, Mellonwasserstoff, Cyamelursäure, Cyanamidokohlensäure, Melamin und Ammelin sowohl als Melem (Klason)³⁾ und Diamidocyanursäure. Für diese Körper wurde der Zerfall in Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraufnahme von Emich nachgewiesen; der fragliche Körper wird mit wässrig verdünnter Schwefelsäure im offenen Kolben abgedampft; man erhitzt längere Zeit bis zum Siedepunkt der concentrirten Säure, wobei die Zersetzung ohne wesentliche Bräunung eintritt. — Durch Digestion mit Kali bei 300° läßt sich für mehrere der genannten Substanzen die gleiche Zersetzung glatt bewerkstelligen, während solche Körper, wie Fulminursäure, Knallsäure oder andere, die mit den „Amiden der Kohlensäure“ isomer sind oder in Zusammenhang stehen, nicht glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen.

Br. Pawlewski⁴⁾ berichtete über die Einwirkung von Chlor-

¹⁾ Monatsh. Chem. 9, 378. — ²⁾ JB. f. 1872, 694; f. 1873, 746. — ³⁾ JB. f. 1886, 541. — ⁴⁾ Ber. 1888, 401.

aceton auf *Diphenylsulfoharnstoff*. — Aus vorläufigen Versuchen wird gefolgert, daß *Chlorkohlensäureäther* auf *Sulfoharnstoff* wirkt, indem erst eine Verbindung $\text{NH}_2\text{—CS—NH—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{, HCl}$ vom Schmelzpunkt 117° , wahrscheinlich das Chlorhydrat der von Peitzsch¹⁾ dargestellten Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{SN}_2\text{O}_2$, entsteht, und daß *Chloraceton* mit *Sulfoharnstoff* eine Verbindung $\text{NH}_2\text{—CS—NH—CH}_2\text{COCH}_3\text{, HCl}$ liefert, welche bei 126° schmilzt und ein Platinsalz bildet; ebenfalls wirkt *Chloraceton* auf Amide, *Chloressigester* auf *Sulfoharnstoff*, aromatische Amine etc. — Durch Erhitzen von *Chloraceton* (2 Mol.) mit *Diphenylsulfoharnstoff* (1 Mol.) am Rückflusskühler erstarrt nach heftiger Reaction das Ganze zu einer festen krystallinischen Masse, die aus Chloroform in dicken, farblosen, chloroformhaltigen Tafeln krystallisirt; völlig rein wird das Product erhalten, wenn man im kleinen Maſsstabe im Reagenstrohre mit überschüssigem *Chloraceton* arbeitet; man erhält dann quadratische, einige Centimeter lange Nadeln, welche nach Auswaschen mit Aether rein sind. Die reine Verbindung schmilzt bei 230 bis 232° (uncorr.) und ist *Diphenylacetonylsulfoharnstoff-Chlorhydrat*, $\text{N(CH}_2\text{—CO—CH}_3\text{, C}_6\text{H}_5\text{)—CS—NHC}_6\text{H}_5\text{, HCl}$; demnach tritt nur ein Säureradical in den Harnstoff ein. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich; seine *Platinverbindung* ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Mit Kalihydrat liefert das Chlorhydrat den freien *Diphenylacetonylsulfoharnstoff*, welcher aus siedendem Alkohol in langen, schwach gelben, bei 139 bis 140° (uncorr.) schmelzender und bei 110 bis 112° wieder erstarrenden Nadeln krystallisirt. — Eine ähnliche, von M. Stojentin²⁾ studirte Reaction lieferte in Folge geänderter Bedingungen ganz andere Resultate.

F. Foerster³⁾ lieferte Beiträge zur Kenntniſs der *Tautomerie*⁴⁾ der *Thioharnstoffe*. — Er glaubt, daß unter den Molekülen der Thioharnstoffe stets in irgend einem Verhältniſs Moleküle der Grundform $\text{S=C(NH}_2\text{)}_2$ neben solchen der Form $\text{HS=C(NH}_2\text{)}_2$ existiren; Er hat Will's⁵⁾ Versuche durch Ein-

¹⁾ JB. f. 1874, 805. — ²⁾ JB. f. 1885, 644. — ³⁾ Ber. 1889, 1857. —

⁴⁾ Lann. JB. f. 1886, 15. — ⁵⁾ JB. f. 1881, 341.

wirkung von Alkyl- und Alkylenhaloiden auf Diphenylthioharnstoff in der Anisylreihe wiederholt. *Anisylimidoanisylcarbaminthio-methyl*, $C_7H_7O-N=C(NHC_7H_7O, SCH_3)$, aus Dianisylthioharnstoff und Jodmethyl im Rohr bei 100° erhalten. krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, bei 87° schmelzenden Prismen, die sehr leicht in heissem Alkohol und Aether löslich, fast unlöslich in Wasser sind. Es bläut Lackmus schwach, ist leicht in Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure, weniger leicht in Salpetersäure löslich. Das *Chlorhydrat* bildet weisse Blättchen, das *Platinchloriddoppelsalz* ist erst flockig, später krystallinisch, in kurzen Prismen. — Beim Erhitzen liefert die obige Anisylverbindung Mercaptan und *Carbodianisylimid*, $C(NC_7H_7O)_2$; durch Alkali wird daraus *Methylmercaptan* und *Dianisylharnstoff* gebildet; durch alkoholisches Ammon entsteht *Methylmercaptan*, *Dianisyl-* und *Trianisylguanidin*. — Bei drei- bis vierstündiger Digestion mit Schwefelkohlenstoff um 160° entsteht *Anisylldithiocarbaminsäure-Methyläther*, $S=C(NHC_7H_7O, SCH_3)$ und Anisylsenfö, von welchem der Aether sich schwierig trennen läßt; dieser zersetzt sich beim Erhitzen in Methylmercaptan und Anisylsenfö, ist im verdünnten Kali löslich und wird durch Säuren gefällt. — *Anisylimidoanisylthiocarbaminsäure-Aethyläther*, analog dem Methyläther dargestellt, schmilzt bei $82,5^\circ$; sein Jodhydrat bildet glänzende Rhomboëder. — Der *Propyläther* schmilzt bei 58° und krystallisirt in silberglänzenden Blättchen. — *Anisylimidoanisylthiocarbaminsäure-Aethylenäther*, $C_7H_7O-N=\overline{\overline{N(C_7H_7O)CH_2-CH_2-S}}$, aus Aethylenbromid und Dianisylharnstoff am Rückflusskühler erhalten, bildet weisse, bei 128° schmelzende Prismen, die leicht in Benzol und heissem Alkohol, gar nicht in Wasser löslich sind; er giebt ein leicht lösliches *Chlorid* und *Sulfat*, ein schwer lösliches Pikrat; die Platinverbindung ist nur in trockenem Zustande bei 106° beständig. *Anisylthiocarbaminsäure-Aethylenäther* $S=C(NC_7H_7O)-CH_2-CH_2-S$ aus der Aethylenbase und Schwefelkohlenstoff bei 200° erhalten, bildet harte, bei 136° schmelzende Prismen, aus Benzol große, rhombische Krystalle, $a : b : c = 0,8441 : 1 : 0,3120$; es reagirt neutral. *Phenylldithiocarbonaminsäure-Aethylenäther* krystallisirt

rhombisch hemimorph; $a:b:c = 0,8770:1:0,6517$. — *Anisylthiocarbaminsäure-Aethylenäther*, $O-\overline{C-(C_7H_7O)-C_2H_4-S}$, aus Dithiocarbaminsäureäther durch Kochen mit Monochloressigsäure¹⁾ erhalten, bildet glänzende, bei 116° schmelzende Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. — *Dianisylsulfhydantoin*, $C_7H_7ON=\overline{C-N(C_7H_7O)-CO-CH_2-S}$, bildet sich, wenn Dianisylthioharnstoff in schmelzende Monochloressigsäure eingetragen wird; nach dem Umkrystallisiren der Schmelze aus Eisessig wird die Verbindung in hellgelben, bei 190° schmelzenden, in Wasser und kaltem Alkohol gar nicht löslichen Nadeln erhalten. — Die *Einwirkung von Alkyl- und Alkylenhaloiden auf gemischte Thioharnstoffe* kann nach zwei Richtungen verlaufen, indem $NR=C(NHR_1)(SX)$ oder $NR_1-C(NHR)(SX)$ entsteht. — *Anisylphenylthioharnstoff*, $NH(C_7H_7O)-CS-NHC_6H_5$, aus Phenylsenföl und Anisidin erhalten, krystallisirt in weissen, bei 127° schmelzenden Prismen und liefert mit Aethylenbromid die Base $C_6H_5N=\overline{C-N(C_7H_7O)-C_2H_4-S}$. — Aus *Naphthylphenylharnstoff*, Schmelzpunkt 162 bis 163° , und Aethylenbromid wurden zwei Basen, $C_6H_5N=\overline{C-N(C_{10}H_7)-C_2H_4-S}$ und $C_6H_5N=\overline{C-N(C_6H_5)-C_7H_4-S}$, erhalten; die erste bildet in Alkohol schwer lösliche Nadeln und schmilzt bei $184,5^\circ$; die zweite bildet bei $134,5^\circ$ schmelzende Blättchen. — Jodmethyl liefert mit den beiden besprochenen Harnstoffen nur je *eine* Base, indem mit der Anisylverbindung der Körper $C_6H_5N=C(NHC_7H_7O, SCH_3)$ in bei 80° schmelzenden Nadeln entsteht, während die Naphtylverbindung die Base $C_{10}H_7N(CNHC_6H_5, SCH_3)$ in bei 96° schmelzenden Nadeln liefert. Wahrscheinlich existiren demnach für ungleich substituirte Thioharnstoffe drei tautomere Formen: $S=C(NHR)(NHR_1)$; $NR_1=C(NHR)(SH)$ und $NR=C(NHR_1)(SH)$. Die aus Thioharnstoffen durch Aethylenbromid erhaltenen Verbindungen enthalten einen *Thiazolring*²⁾. — Das *Phenyldithiocarbaminäthylen* (Siedepunkt

¹⁾ Vgl. Evers, diesen JB.: Aromatische Amine. — ²⁾ Hantzsch, JB f. 1897, 1141 f.; dieser JB.: Amine der Fettreihe.

128^o) liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure *N*-Phenyl-trihydrothiazol, $\text{CH}_2\text{--N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{S}$, und Schwefelwasserstoff; diese Verbindung ist ein Oel, welches mit Wasserdämpfen flüchtig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. — Durch Einwirkung von Trimethylenbromid resp. Methylenjodid auf die Thioharnstoffe wurden Körper hervorgebracht, welche ein Kohlenstoffatom mehr resp. weniger als die Thiazole enthalten. Derart entstanden: *Phenylimidophenylthiocarbaminsäure-Trimethylenäther*, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--S--C}(=\text{NC}_6\text{H}_5)\text{--N}(\text{C}_6\text{H}_5)$, weiße, seidenglanzende, bei 123^o schmelzende Nadeln, übrigens der Aethylenbase analog; *Anisylimidoanisylthiocarbaminsäure-Trimethylenäther*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}=\text{C--N}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})\text{--C}_3\text{H}_6\text{--S}$, schwer krystallisirbar, vom Schmelzpunkt 113 bis 114^o; aus Alkohol in kugelig aggregirten Prismen; *Phenylimidophenylthiocarbaminsäure-Methylenäther*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C--N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{--CH}_2\text{--S}$, sehr leicht in Alkohol löslich; aus dieser Lösung durch Wasser gefällt, zeigt er lange, dünne, bei 68^o schmelzende Nadeln; er bildet ein krystallinisches Platinsalz. — Schliesslich schlägt Foerster vor, den von H. Goldschmidt und N. Polonowska¹⁾ als Anisylgruppe bezeichneten Complex $\text{CH}_3\text{O--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{NH}$ mit dem Namen „Anisidylgruppe“ zu bezeichnen, um Verwechslungen vorzubeugen.

Albin Jentzsch²⁾ untersuchte *Chrysoidin*- und *Amidophenylharnstoff*. Die aus käuflichem Chrysoidin dargestellte reine Chrysoidinbase wurde in Chloroformlösung mit gasförmigem Chlorkohlenoxyd unter Abkühlung gesättigt, die dabei zuletzt ausgeschiedenen braunrothen Flocken wurden nach Abfiltriren und Trocknen mit Salzsäure ausgekocht und die Lösung in heisse, mässig concentrirte Salzsäure abfiltrirt; die beim Erkalten ausgeschiedenen rothbraunen Krystallblättchen lieferten nach Lösung in Alkohol und Versetzen mit Ammoniak einen Niederschlag, welcher, nach Ausziehen von beigemischter Chrysoidinbase mit Chloroform, durch Lösung in heissem Alkohol und Zusatz von Salzsäure beim

¹⁾ JB. f. 1887, 912 f. — ²⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 121.

Abkühlen den *salzsauren Chrysoidinharnstoff* in goldgelben Krystallen lieferte; die Lösung dieser Verbindung in heissem Alkohol und Salzsäure lieferte mit Ammoniak nach dem Erkalten *Chrysoidinharnstoff*, $C_6H_5-N=N-C_6H_4(NH)_2CO$, als goldgelbe, bei 300° noch nicht schmelzende, in Alkohol schwer lösliche, in Wasser, Aether und Chloroform fast unlösliche Krystalle. In den Salzen dieser Verbindung ist die Säure nur schwach gebunden und wird durch Wasser abgespalten; die Salze müssen daher mit überschüssiger Säure dargestellt werden. Das *salzsaure Salz* $C_{13}H_{14}N_4O \cdot HCl$ bildet goldgelbe Blättchen; das *Platindoppelsalz* derbe, rothbraune Krystallblättchen; das *Nitrat* zeigt prachtvolle, goldgelb glänzende Krystallschuppen, die über 200° schwach verpuffen. Das *Sulfat* scheidet sich gallertartig aus; nach dem Trocknen ist es ein gelbrothes Pulver. Durch Erhitzen im Rohr mit schwach rauchender Salzsäure während acht Stunden auf 200° wird aus *Chrysoidinharnstoff* Kohlensäure und Phenol gebildet; durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure werden *Anilin* und *Amidophenylharnstoff*, $C_6H_5(NH_2)(NH)_2CO$, erzeugt; die letztere Verbindung bildet, aus dem oxalsauren Salz rein dargestellt, lancettförmige, fast farblose Blättchen, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich; sie wird bei 220° zersetzt. — Das *Chrysoidin* hat demnach die Formel $C_6H_5N=N-C_6H_4(NH_2)_2$ ¹⁾. *Salzsaurer Amidophenylharnstoff*, aus heisser, verdünnter, absoluter alkoholischer Lösung der Base mit Salzsäure erhalten, bildet weisse, mikroskopische, in Wasser lösliche Nadeln; das *Sulfat* bildet ebenfalls weisse Nadeln. — Der *Amidophenylharnstoff* liefert, mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhitzt, nach dem Erkalten *Triacetylamidophenylharnstoff*, $C_6H_5(NHCOCH_3)(NCOCH_3)_2CO$, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, weisse, seideglänzende, bei 248° schmelzende, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösliche Nadeln bildet. — *Dicarbonyltriamidobenzol*, $C_6H_3 \equiv [(NH)_2, N] \equiv (CO)_2$, aus *Amidophenylharnstoff* und flüssigem Chlorkohlenoxyd, durch Erhitzen im Rohr während 8 Stunden bei 120° , Abtreiben des $COCl_2$, Digeriren mit heissem Wasser

¹⁾ Vgl. Hofmann, JB. f. 1877, 489; Witt, JB. f. 1877, 488, 489.

und Abfiltriren als schwach bräunlicher, krystallinischer Rückstand erhalten, sowie durch Digeriren mit Salzsäure, Wasser und Alkohol gereinigt, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Säuren nicht, in Alkalien leicht löslich und aus dieser Lösung durch Säuren fäll-

bar. — *Diazophenylendiaminharnstoffbromid*, $C_6H_5-(NH)_2=CON_2Br$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den schwefelsauren Amidophenylharnstoff erhalten, war auf diesem Wege nicht rein darzustellen; in concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst und mit einigen Tropfen Brom versetzt, lieferte es das *Diazoperbromid* in gelbrothen Nadeln, welches durch Digeriren mit Alkohol Brom abspaltet und das *Diazobromid* in gelben Krystallblättchen liefert. Amidophenylharnstoff giebt mit Oxydationsmitteln, wie Chlorkalk, Kaliumdichromat etc., einen dunkelblauen Farbstoff, der in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, in Aether unlöslich ist.

A. Pinner¹⁾ berichtete in Fortsetzung früherer Mittheilungen²⁾ über die *Einwirkung von Harnstoff auf Hydrazine*. Die früher gemachte Annahme über die Bildungsweise des *Phenylurazols* aus Phenylhydrazin und Biuret wurde bestätigt; durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid mit 2 Mol. Harnstoff im Schwefelsäurebade circa 10 Stunden lang auf 150 bis 160° wurde nach Erkalten und Umkrystallisiren des Products aus Wasser Phenylurazol erhalten. Diese Verbindung entsteht auch aus salzsaurem Phenylhydrazin und Biuret durch Suspension in Amylalkohol und siebenständiges Erhitzen am Rückflusskühler; 2 g Biuret lieferten 1.9 g reines Phenylurazol. *o-Tolylsemicarbazid*, $C_8H_9N_3O$, aus *o-Tolylhydrazin* und je 2 Mol. Harnstoff erhalten, ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwerer, in Aether und Benzol nicht löslich; es zeigt derbe, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 159 bis 160°, reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. *o-Tolylurazol*, $C_8H_9N_3O_2$, aus salzsaurem *o-Tolylhydrazin* (1 Mol.) mit Harnstoff (4 Mol.) bei 200° erhalten, bildet weisse, bei 170° schmelzende Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in Alkalien und Ammon unter Rothfärbung sehr leicht löslich sind. *p-Tolylsemicarbazid*, $C_8H_9N_3O$, aus *p-Tolylhydrazin* und Harnstoff er-

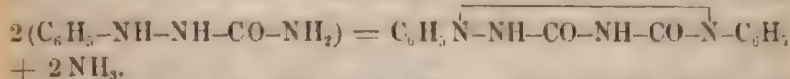
¹⁾ Ber. 1888, 1219. — ²⁾ JB. f. 1887, 684.

halten, bildet glänzende, bei 157 bis 158° schmelzende, in heissem Wasser und in Alkohol lösliche Blättchen, die reducirend wirken. — *p*-Tolylurazol, $C_8H_9N_3O_2$, aus 1 Mol. des Hydrazins mit 4 Mol. Harnstoff bei 160 bis 170° erhalten, bildet gelblich feine Nadeln, die bei 274° schmelzen. — Die beiden Naphthylhydrazine¹⁾ liefern keine Urazole, sondern nur Semicarbazide, welche sehr schwer schmelzbar und unlöslich sind. Salzsaurer α -Naphthylhydrazin, Schmelzpunkt 179°, ist in Wasser leicht, die β -Verbindung, Schmelzpunkt 229°, in kaltem Wasser schwer löslich, und diese wird daher durch Umkrystallisation gereinigt. — α -Naphthylsemicarbazid, $C_{10}H_7NH-NHCONH_2$, aus salzsaurem α -Naphthylhydrazin und 2 Mol. Harnstoff erhalten, bildet dünne, glänzende, schwach bräunlich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 231°, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, nicht in Aether löslich, aus heissem Amylalkohol krystallisirbar sind. Die β -Verbindung bildet, analog dargestellt, dünne, bisweilen drusenförmig zusammengewachsene, bei 225° schmelzende Blättchen. — Phenylurazol wird von Brom und Phosphorchlorid bei mässiger Temperatur nicht angegriffen, bei höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt. — Phenylurazoldimethyläther, $C_8H_5(CH_3)_2N_4O_2$, durch Erhitzen von Phenylurazol mit Kalihydrat (2 Mol.), etwas Methylalkohol und Jodmethyl (2 Mol.) auf 100° erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisirt, weisse, bei 90° schmelzende Nadeln. Phenylurazoldiacetyl, $C_8H_5(C_2H_3O)_2N_4O_2$, aus dem Urazol durch einstündiges Kochen mit Acetanhydrid am Rückflusskuhler gewonnen, zeigt, nach Krystallisation aus Benzol, weisse, in Wasser unlösliche, bei 141 bis 149° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. — Beim Erhitzen von Phenylsemicarbazid auf 160 bis 170° in vier bis fünf Stunden entsteht neben Phenylurazol und Benzol eine Verbindung $C_7H_6N_2O$.

Derselbe²⁾ zeigte später, dass die soeben erwähnte, beim Erhitzen von Phenylsemicarbazid entstehende Verbindung die Formel $C_{14}H_{12}N_4O_2$ besitzt; wird die Verbindung nämlich mit

¹⁾ Vgl. JB. f. 1885, 875 (β -Naphthylhydrazin) und JB. f. 1886, 1090 ff. (α -Naphthylhydrazin). — ²⁾ Ber. 1888, 2329.

Essigsäureanhydrid erhitzt, so wird die *Acetylverbindung* $C_{14}H_{11}N_4O_2 \cdot C_2H_3O$ erhalten, welche aus Benzol in kleinen, bei 173° schmelzenden Warzen krystallisirt. Wird die Verbindung $C_{14}H_{12}N_4O_2$, *Diphenylurazin*, mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat gekocht, so entsteht das *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{10}N_4O_2(C_2H_3O)_2$, welches feine, schöne Nadelsterne bildet, die leicht in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser und Petroleumäther löslich sind. — Der *Aethyläther des Diphenylurazins* wurde durch Erhitzen von 1 Mol. des Urazins mit 2 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl und Alkohol, während fünf bis sechs Stunden im Rohre auf 100° , Filtriren, Verdunsten und Umkrystallisation aus Alkohol als große, glänzende Prismen erhalten, die bei 137° schmelzen und die Formel $C_{14}H_{11}N_4O_2 \cdot C_2H_5$ besitzen. Es ist demnach nachgewiesen, daß das Phenylsemicarbazid beim Erhitzen zu zwei Molekülen unter Abspaltung von 2 Mol. Ammoniak sich condensirt:



Derselbe ¹⁾ berichtet über *Hydantoine*; die von Ihm früher als *Metapyrazolone* ²⁾ beschriebenen Verbindungen scheinen nichts anderes als *substituirte Hydantoine* zu sein. — Als *α-Hydantoinverbindungen* werden solche bezeichnet, welche Wasserstoffe der Gruppe CH_2 ersetzt haben; *β-Verbindungen* sind diejenigen, welche Wasserstoff an dem am CH_2 befindlichen Imid ersetzt enthalten u. s. w.; *γ-Verbindungen* sind noch nicht dargestellt worden. — Pinner's *Aethylidenmetapyrazolon* ist *α-Aethylidenhydantoin*, das „Styrylmetapyrazolin“ ist *α-Styrylhydantoin* und das Isobutylmetapyrazolon *α-Isobutylhydantoin*. — Pinner studirte das *α-Phenylhydantoin* eingehender; es wurde aus Mandelsäurenitril (145 g) und Harnstoff durch Erhitzen auf 100° in fünf bis sieben Stunden erhalten; das Product lieferte, nach Ausschütteln harziger Producte mit Aether und Behandlung mit halbverdünnter Salzsäure im Dampfbade, beim Erkalten der gebildeten Lösung das Hydantoin in langen, weißen, bei 178° schmelzenden Nadeln; wird das Nitril mehrere Stunden mit con-

¹⁾ Ber. 1888, 2320. — ²⁾ JB. f. 1887, 682.

centrirter Salzsäure gekocht, so scheidet das Hydantoin in Blättchen aus; vielleicht liegt hier räumliche Isomerie vor. Die nadelförmige Verbindung ist in Kali löslich und die Lösung bleibt klar; die blätterige scheidet dagegen ein schwer lösliches Kaliumsalz aus. Dieses α -Phenylhydantoin ist von dem β -Phenylhydantoin Schrebel's¹⁾ verschieden. — Außerdem existiren sogenannte Pseudohydantoin, welche den Thiohydantoinen entsprechen²⁾. Durch Zersetzen des Aethyläthers des α -Phenylhydantoins mit Barytwasser entsteht außer Baryumcarbonat reines Aethylamin und Phenylamidoessigsäure; dies wird durch die Constitutionsformel des genannten α -Hydantoins, $(C_6H_5-\overline{CH})-NH-COCONC_2H_5$, erklärt: das α -Pseudophenylhydantoin hat die Constitution $(C_6H_5-\overline{CH})-CO$

NC_2H_5 , $C(NH)O$; sein Aethyläther wird durch Barythydrat in Kohlensäure, Ammoniak, Aethylamin und Mandelsäure zersetzt. Das α -Phenylhydantoin geht leicht und quantitativ mit Baryt in α -Phenylhydantoinsäure, $(C_6H_5-\overline{CH})-(NHCO-NH_2)COOH$, über, während die Pseudoverbindung sich dabei weiter zersetzt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Hydantoin, welche nicht in Hydantoinsäuren überführt werden können, nur in der Pseudoform bekannt sind. — Das oben erwähnte, schwer lösliche Kalisalz des blätterigen Phenylhydantoins geht, aus Alkohol umkrystallisirt, in die Kaliverbindung des Pseudophenylhydantoins über. — Die Aetherarten der beiden Phenylhydantoin wurden durch Erhitzen der methyl- oder äthylalkoholischen Kalilösungen der feingepulverten Hydantoin mit überschüssigem Jodmethyl oder Bromäthyl im Rohre auf 100° in 12 Stunden erhalten. Der Methyläther, $C_9H_7N_2O_2CH_3$, zeigt lange Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162°; der Aethyläther, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 94°, ist löslich in verdünnten Alkalien; aus der Lösung scheidet sich später der Aether der Pseudoverbindung aus. — Der Pseudophenylhydantoinäthyläther, durch Erhitzen von dem unschmelzbaren Phenylhydantoin mit alkoholischem Kali und Bromäthyl erhalten, bildet feine, weisse Nadeln, die sich

¹⁾ JB. f. 1877, 360. — ²⁾ Vgl. Liebermann u. Lange, JB. f. 1879, 358.

oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, zersetzen und in den Lösungsmitteln schwer löslich sind. — α -Phenylhydantoinsäure (siehe oben), aus α -Phenylhydantoin mit Barytwasser und Zersetzung des Barytsalzes mit Salzsäure erhalten, bildet harte, farblose, bei 178° schmelzende Prismen. Das schmelzbare Phenylhydantoin liefert mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung, welche, aus Benzol umkrystallisirt, kleine, bei 145° schmelzende Nadeln bildet, die durch NaOH leicht verseift werden. Eine Diacetylverbindung liefs sich nicht erhalten. Das unschmelzbare Hydantoin liefert eine nicht krystallisirbare Acetylverbindung.

B. Kühn und Ed. Henschel¹⁾ untersuchten substituirte Biurete²⁾. Mono- und disubstituirte aromatische Harnstoffe addiren sich zu aromatischen Cyansäureäthern unter Bildung substituirtter Biurete: I. $\text{CONR} + \text{NH}_2\text{—CONHR} = \text{NHR—CO—NH—CO—NHR}$ und II. $\text{CONR} + \text{CO(NHR)}_2 = \text{NHR—CO—NR—CO—NHR}$. — Triphenylbiuret, $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$, durch Auflösen von Diphenylharnstoff in einer überschüssigen Menge heifsen Phenylcyanats und $\frac{1}{2}$ - bis 1 stündiges Digeriren der klaren Lösung bei 150° erhalten, zeigt, aus Alkohol umkrystallirt, den Schmelzpunkt 147 bis 148°; bei höherer Temperatur tritt regressive Zersetzung in Diphenylharnstoff und Phenylcyanat ein. — α -Diphenylbiuret, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$, aus Monophenylharnstoff und Phenylcyanat erhalten, schmilzt bei 208 bis 210°. — Phenyl-*p*-ditolylbiuret, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$, aus *p*-Ditolylharnstoff und überschüssigem Phenylcyanat bei 160 bis 170° gewonnen, schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 140°. — Phenylbenzyl-*p*-tolylbiuret, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$, aus Benzyl-*p*-tolylharnstoff und Phenylcyanat bei 100° und Fällung mit Ligroin erhalten, erscheint als harzige Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol mikroskopische, bei 95 bis 104° schmelzende Nadeln bildet. — *p*-Tolylbiuret, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$, aus *p*-Ditolylharnstoff und *p*-Tolylcyanat erhalten, schmilzt bei 155 bis 156° und leidet bei höherer Temperatur regressive Zersetzung. — *o*-*p*-Ditolylbiuret, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$, aus Mono-*p*-tolylharnstoff mit überschüssigem *p*-Tolylcyanat bei

¹⁾ Ber. 1888, 504. — ²⁾ Hofmann, JB. f. 1871, 734 ff.

150 bis 160° dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 210° zusammensintern und bei 216 bis 224° schmelzen. — *Diphenyl-p-tolylbiuret*, $C_{21}H_{19}N_3O_2$, aus Diphenylharnstoff und p-Tolylecyanat bei einstündigem Erhitzen auf 160 bis 170° erhalten, schmilzt bei 214 bis 216°. — *Diphenyldimethylharnstoff*, $CO[N(C_6H_5, CH_3)]_2$, verbindet sich weder mit Phenyl- noch mit p-Tolylecyanat.

Harnsäure und Abkömmlinge.

Die Abhandlung von J. Horbaczewski¹⁾ über eine neue Synthese und die Constitution der *Harnsäure* ist auch an einem anderen Orte²⁾ erschienen.

Die Arbeit Desselben³⁾, betreffend weitere synthetische Versuche über die Constitution der *Harnsäure* und deren Entstehung im Thierkörper ist ebenfalls an einer anderen Stelle⁴⁾ veröffentlicht.

Robert Behrend und Oscar Roosen⁵⁾ haben *synthetische Versuche in der Harnsäurereihe* ausgeführt; Sie haben durch neuere Untersuchungen dargethan, daß die bei der Reduction des Nitrourazils neben Amidourazil entstehende, mit der Barbitursäure isomere Verbindung als das *Ureid* einer α - β -Dioxyacrylsäure, $NH-CH=COH-CO-NH-CO$, aufzufassen ist. Die *Isobarbitursäure* wird nicht von Hydroxylamin angegriffen, liefert aber beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine *Acetylisobarbitursäure*, $C_8H_6N_2O_4$, welche, aus Wasser umkrystallisirt, als schwer lösliche, farblose, concentrisch gruppirte Prismen erhalten wird. Mit Bromwasser, 1 Mol. Brom auf 1 Mol. der Säure, geht die Isobarbitursäure in Lösung; die roth gefärbte Lösung liefert beim Verdunsten *Isodialursäure*, $C_4H_4N_2O_4 \cdot H_2O$, als centimeterlange, derbe Prismen; unter 100° hat die Säure 2 Mol. Wasser; das

¹⁾ JB. f. 1887, 694. — ²⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 825. — ³⁾ JB. f. 1887, 649 f. — ⁴⁾ Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 849. — ⁵⁾ Ber. 1888, 369.

zweite Molekül Wasser geht bei 140 bis 150° völlig fort, indem Rothfärbung und anscheinend geringe Zersetzung eintritt; die Isodialursäure weicht von der Dialursäure durch Krystallform, Wassergehalt, Leichtlöslichkeit in Wasser und Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln ab; sie entsteht auch aus *Amidouracil* und *Hydroxyxanthin* durch Einwirkung von Bromwasser. Mit Essigsäure reagirt die Säure leicht; die dabei entstehenden Körper sind noch nicht untersucht, vielleicht entsteht ein Mono-

ureid der *Trioxyacrylsäure*, $\text{NH}-\text{COH}=\text{COH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$; da Harnsäure als Diureid der Trioxyacrylsäure erscheint, so dürfte man durch Einwirkung von Harnstoff auf Isodialursäure die Bildung von Harnsäure erwarten. Beim Erwärmen mit dem gleichen Gewicht Harnstoff und der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure lieferte *Isodialursäure* eine Lösung, die beim Eingießen in Wasser einen weißen Niederschlag gab, der nach Umkrystallisation aus heissem Wasser die Zusammensetzung der Harnsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, zeigte; die Säure besaß auch die allgemeinen Reactionen der Harnsäure; Versuche über deren Identität werden angestellt. Ein *Natronsalt*, $(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{Na})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde durch Lösen der Säure in einer heißen Lösung von Natriumdicarbonat als mikroskopisch feine Nadeln erhalten, welche sich auch durch Lösen der Säure in Natronlauge und Füllen mit Kohlensäure bilden. Das *Baryumsalt*, $(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3)_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurde als unlöslicher Niederschlag aus der heißen Lösung des Natronsalzes gewonnen.

Moritz Hagen¹⁾ hat im Anschluß an frühere Versuche von R. Behrend²⁾ das *dimethylirte Methyluracil* untersucht. *Trimethyluracil*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, wurde aus dem durch Lösen von Methyluracil in heißer, concentrirter, wässriger Kalilauge erhaltenen, durch Waschen mit Alkohol gereinigten und bei 180° getrockneten Kalisalz des Methyluracils (13 bis 15 g) beim Erhitzen im Rohr mit Jodmethyl (40 bis 45 g) auf 135 bis 140° während 5 bis 6 Stunden erhalten; nach Abdestillation des überschüssigen Jodmethyls wurde der Röhreninhalt mit Wasser aufgenommen und um die letzten

¹⁾ Ann. Chem. 244, 1. — ²⁾ JB. f. 1886, 561.

Spuren von Jodmethyl zu vertreiben, auf dem Wasserbade erhitzt die wässerige, jodhaltige Lösung wurde mit Chloroform durchgeschüttelt, die Chloroformlösung dann, nach Bindung des Jods durch ein wenig Sodalösung sowie Trennung dieser von dem Chloroform, über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt das Chloroform abdestillirt. Das dabei zurückbleibende ölige Product erstarrte beim Erkalten und wurde, um das bei der Reduction des Methyluracils entstandene *Dihydrür* zu entfernen, mit viel Aether aufgenommen, wobei nur das Trimethyluracin sich nach und nach löst. Nach Abdestilliren des Aethers wurde das zurückgebliebene Trimethyluracil aus Alkohol unkrystallisirt. — Aus der oben genannten wässerigen Lösung konnte durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform noch mehr Trimethyluracil gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 40 bis 45 Proc. der berechneten Menge. *Trimethyluracil* ist in Aether wenig, in Chloroform, Alkohol und Wasser leicht löslich; das *Dihydrür* des *Methyluracils* ist in Aether unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln schwieriger löslich. Aus den angegebenen Lösungsmitteln krystallisirt das Trimethyluracil in glänzenden, rhombischen Blättchen, die bei 109° schmelzen; weder mit Säuren noch mit Basen bildet es Salze, löst sich aber in concentrirteren Lösungen derselben ohne Veränderung. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr trat erst bei 250° Zersetzung ein unter Bildung von Methylamin, indem fast immer das Rohr zersprengt wurde. Eine 10procentige Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig wirkte durch Erhitzen im Rohr nur theilweise zersetzend. Mit Bariumcarbonat tritt dagegen bei 200° vollständige Zersetzung ein, indem Methylamin, Kohlensäure und Essigsäure gebildet werden: $C_5H_4(CH_3)_3N_2 + 2 BaO_2H_2 + H_2O = 2 CH_3NH_2 + BaCO_3 + (C_2H_3O_2)_2$, welche Zersetzung, wie die Versuche zeigen, quantitativ verläuft. Die Abspaltung der zwei Methylgruppen als Methylamin und daß dieselben an Stickstoff gebunden sind, und zwar den Wasserstoff zweier Imidogruppen ersetzen; daher gebührt dem Trimethyluracil folgende Structurformel: $CO-(N.CH_3)-(C.CH_3)-CH(NH_2)-C(CH_3)_2$. Behrend's Formel für Methyluracil gewinnt dadurch

weitere Stütze. — Für die Auffassung des Kalisalzes des Methyluracils ist es von großer Wichtigkeit, daß das Trimethyluracil keine Salze mit Basen bildet. Hagen nimmt für die Salze Methyluracils 1 Mol. Wasser als Krystallwasser an, wie er in der Originalabhandlung erörtert wird. — Wird bei der Darstellung von Trimethyluracil das Jodmethyl durch Alkylbromide oder -chloride ersetzt, so bilden sich verschiedene Verbindungen; so entstand durch Erhitzen von Methyluracilkalium mit überflüssigem Bromäthylat auf 140 bis 150° im Rohr nur eine, aus reinem, absolutem Alkohol in concentrisch gruppirten, spiefsigen Nadeln krystallisirende, bei 194 bis 196° schmelzende Verbindung, deren Zusammensetzung derjenigen des *Aethylmethyluracils*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, sehr nahe kam. Mit Benzylchlorid auf 150° erhitzt, zerfiel das Methyluracilkalium außer unzersetztem Methyluracil, welches durch Behandlung des Röhreninhaltes mit Wasser ungetrennt bleibt, in *Benzylmethyluracil*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, welches aus der wässrigen Lösung nach Abdestilliren des überschüssigen Benzylchlorids durch Wasserdampfströme, Ausziehen des Rückstandes durch Alkohol und Verdunstung der Alkohollösung bis zur Hälfte im Vacuum gewonnen wird. Die Ausbeute war gering. Benzylmethyluracil besteht aus lebhaft irisirenden, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 232 bis 233° schmelzen und in siedendem Wasser wenig, in Aether kaum löslich sind; es ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren wieder abgeschieden. — Aus dem Trimethyluracil wurden mehrere Derivate dargestellt; durch Einwirkung von elementarem Brom oder Brom in überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf fein pulverisirtes Trimethyluracil erhielt Hagen nach Verdunsten des überschüssigen Broms im Wasserbade einen in siedendem Wasser schwer löslichen und aus der Lösung in prismatischen Kryställchen ausfallenden Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5NO_4Br_2$; die Reaction konnte nicht weiter studirt werden. — *Dibromoxytrimethyluracil*, $C_7H_{10}N_2O_3Br_2$, wurde durch Zusatz von Brom zu einer wässrigen Lösung von Trimethyluracil unter beständigem Umrühren, bis die rothe Farbe der Lösung auch bei dem Stehen nicht mehr verschwindet, erhalten. Die Verdünnung scheidet sich alsbald aus und bildet ein weißes, in

Wasser schwer lösliches Pulver; aus heißer, wässriger Lösung krystallisirt sie in glasglänzenden, rhombischen Tafelchen; in Alkohol und Aether ist sie nur wenig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 163° , bei welcher Temperatur zugleich Zersetzung eintritt. Beim Kochen mit Wasser und Alkalien wird Brom abgespalten. — Die Ausbeute an Dibromoxymethyluracil beträgt 90 bis 95 Proc. der theoretischen Menge. *Monobromtrimethyluracil*, $C_7H_9N_2O_2Br$, entsteht unter Aldehydbildung beim Erhitzen von Dibromoxytrimethyluracil am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol, bis die schliesslich gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist; beim Erkalten krystallisirt Bromtrimethyluracil in feinen, verfilzten Nadelchen aus, welche bei 126° schmelzen und in Alkohol wie heißem Wasser leichter löslich als das Dibromproduct sind; Wasser und Alkalien zersetzen sie nicht beim Kochen. Die Ausbeute war 63,8 Proc. der theoretischen. — *Dichloroxytrimethyluracil*, $C_7H_9N_2O_2Cl_2$, entstand durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung; es ist der entsprechenden Bromverbindung in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Aus heißer, wässriger Lösung krystallisirt es in rhombischen Kryställchen; die Verbindung schmilzt bei 143 bis 144° unter Zersetzung, wird von Wasser und Alkalien langsamer als das entsprechende Bromproduct zersetzt und von Alkohol beim Kochen nicht verändert; durch Behandeln mit überschüssigem Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade wird *Monochlorotrimethyluracil*, $C_7H_9N_2O_2Cl$, gebildet, und nach Eindampfen ziemlich bis zur Trockne, Lösung des Rückstandes in Wasser, Fällung mit Schwefelwasserstoff, aus dem Filtrat von dem Schwefelzinn durch Eindampfen und Stehen als lange, prismatische Stäbchen erhalten, die leichter in Wasser als das Dichlorproduct löslich sind und von Wasser und Alkalien nicht zersetzt werden. — *Monoamidotrimethyluracil*, $C_7H_{11}N_3O_2$, durch Erhitzen von Bromtrimethyluracil mit wässriger, concentrirter Ammoniaklösung im Rohr auf 140 bis 150° , Eindampfen des Röhreninhaltes zur Trockne, Ausziehen aus dem Rückstande mit heißem Chloroform und Abdestillation des Chloroforms und schliesslich Krystallisation aus heißem, absolutem Alkohol erhalten, krystallisirt in feinen, verfilzten, gelblichen Nadelchen.

welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether nur wenig löslich sind und bei 166 bis 167° schmelzen; bei höheren Temperaturen sublimirt es. Mit verdünnten Säuren bildet das Amidotrimethyluracil leicht zerfließliche Salze; das salzsaure Salz, durch Eindampfen von Amidotrimethyluracil mit Salzsäure zur Trockne erhalten, bildet eine glasige, zerfließliche Masse. Die Amidoverbindung reducirt ferner ammoniakalische Silberlösung; durch Ammoniak wird sie bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von Methylamin zersetzt. — Die Ausbeute bei der Darstellung von Amidotrimethyluracil ist sehr gering. — *Trimethylhydroxyxanthin*, $C_4H_{11}N_4O_5$, wurde durch Abdampfen von Amidotrimethyluracil mit Salzsäure zur Trockne, Lösung des Rückstandes in wenig Wasser, Zufügen von überschüssigem Kaliumcyanat und Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung als glänzende Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop als Prismen mit schiefen Endflächen erscheinen; die Krystalle werden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Trimethylhydroxyxanthin ist in Wasser schwer löslich, in Aether, Alkohol und Alkalien unlöslich; durch concentrirte Salzsäure wird es gelöst und aus der Lösung wieder durch Alkalien gefällt. Bei 300° wird es nur leicht gebräunt, ohne sich zu zersetzen. Die Ausbeute war nur gering. — Die Constitutionsformel der Verbindung ist nach der Entstehung: $\text{CO}-(\text{N}-\text{CH}_3)$

$-(\text{C}-\text{CH}_3)-(\text{C}-\text{NHCONH}_2)-\text{CO}-(\text{N}-\text{CH}_3)$. — Schliesslich sind in der Arbeit einige Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Trimethylhydroxyxanthins und der des *Caffeïns* erwähnt.

Otto Brünn¹⁾ hat das zuerst von Rochleder²⁾ beschriebene, später von Gerhardt³⁾ als *Tetramethylmurexoïd* bezeichnete *Murexoïn* untersucht. Wenn Gerhardt's Ansicht richtig wäre, müßten zwei Dimethylmurexide möglich sein, je nachdem beide Methylgruppen sich im Alloxan oder im Uranilrest befinden, und das Murexoïn müßte mit Säuren in Dimethylalloxan und Dimethyluranil zerfallen, welche Producte, je nachdem sie mit

¹⁾ Ber. 1898, 513. — ²⁾ JB. f. 1850, 436. — ³⁾ Lehrbuch 1, 617 (Anm.).
Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1898

Alloxan oder Uranil und Ammon zusammengebracht wurden, die beide Dimethylmurexide bilden würden. — Aus Caffein dargestelltes *Dimethylalloxan* wurde mit Schwefelwasserstoff in *Tetramethylalloxantin* (*Amalinsäure*) überführt, wobei zugleich *Dimethylparabansäure* entstand. Die Amalinsäure wurde fein zerrieben in dünner Schicht (je 5 g) der Einwirkung von Ammoniak und Luft ausgesetzt, bis die Masse dunkelbraun wurde; nach Abdunsten des Ammons in der Luft und Umkrystallisation aus Wasser liefs sich beinahe die quantitative Ausbeute an *Murexoin* erhalten, dessen Eigenschaften vielfach von Rochleder's Angaben abwichen. Es bildet prismatische Krystalle, die beim Zerreiben Goldglanz annehmen und in Alkohol und Wasser ziemlich schwer mit intensiver Permanganatfarbe löslich sind, welche Farbe mit Alkalien verschwindet, indem Ammoniak frei gemacht wird. — Murexoin sublimirt bei 230° ohne Zersetzung und vergast bei höherer Temperatur ohne Schmelzen oder Verkohlen; seine Formel ist $C_{12}N_6O_6H_{16}$. Zur Spaltung wurde die kalte, wässrige Lösung mit wässriger Salzsäure bis zum Entfärben versetzt und dann im Wasserbade zur Krystallisation eingedampft; nach Ausziehen der Krystallmasse mit Alkohol wurden grofse, schöne Nadeln erhalten, die nach Umkrystallisation perlmutterglänzende, lösliche, bei 146° schmelzende Krystalle lieferten, welche aus *Cholestrophan*, d. h. *Dimethylparabansäure*, $C_8(CH_3)_2N_2O_3$, Siedepunkt 276°, bestanden; außerdem wurde neben Ammoniak ein klein krystallinischer Körper in geringer Menge erhalten, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln beinahe unlöslich war. Die bisher angenommene Constitution des Murexoins mufs demnach unrichtig sein.

W. Frentzel¹⁾ berichtete über *Polymerisationsproducte der Tolylcyanate*. — *p-Tolylcyanat* wurde nach A. W. Hofmann's²⁾ Methode aus Tolyurethan und Phosphorsäureanhydrid als farblose, anisartig riechende, bei 185° siedende Flüssigkeit erhalten; Hentschel's Methode³⁾, welche für Phenylcyanat erprobt ist, bot einige Unbequemlichkeiten dar. Das durch Einwirkung von wenigen Tropfen Triäthylphosphin auf Tolylcyanat entstandene feste

¹⁾ Ber. 1888, 411. — ²⁾ JB. f. 1870, 403. — ³⁾ JB. f. 1884, 482.

weiße Product lieferte, aus Aether umkrystallisirt, schöne, weiße, bei 185° schmelzende Nadeln, welche aus dem *Dicyanat*, $(C_7H_7CNO)_2$, bestehen, beim Schmelzen Tolylcyanat liefern und nicht wieder erstarren; nach fünfzehnstündigem Kochen mit absolutem Alkohol geht das Dicyanat in ein in Nadeln krystallisirendes, bei 111° schmelzendes *Allophanat* über. — Beim Erhitzen des flüssigen Cyanats mit essigsauerm Kali ($\frac{1}{3}$) während fünf Stunden wurde ein *Cyanurat* (nach Ausziehen des Kaliumacetats mit Wasser und Umkrystallisation des Rückstandes aus Alkohol) in weißen, bei 265° ohne Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten; dieses Verhalten entspricht dem des Phenylecyanats. — *o-Tolylcyanat* verhält sich wesentlich verschieden; durch essigsaueres Kali wurde daraus ein fester Körper erhalten, welcher aus Alkohol in schönen, weißen, bei 168° schmelzenden Krystallen krystallisirt (wahrscheinlich ein Cyanurat). Triäthylphosphin wirkt nur langsam und unvollständig ein; das Product enthielt außer unverändertem Cyanat einen mit dem erwähnten identischen Körper, also ein Cyanurat.

A. Kossel¹⁾ hat eine neue, den *Harnsäurederivaten*: Caffeïn u. s. w., nahestehende Base aus dem Pflanzenreich, das *Theophyllin*, dargestellt; diese wurde in geringer Menge neben dem Caffeïn im Theeextract gefunden. Der syropförmige Extract wurde, nach Verdünnen mit Wasser, durch Ausfällung mit Schwefelsäure von schmierigen Producten befreit, dann mit Ammon übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt; der Niederschlag sodann nach längerem Stehen abfiltrirt, mit warmer Salpetersäure digerirt, von den beim Erkalten sich abscheidenden Silbersalzen abfiltrirt, und das Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt. — Nach Verlauf von 24 Stunden schied sich ein bräunlicher, amorpher Niederschlag ab, welcher die Silberverbindung der neuen Base enthielt; diese Silberverbindung wurde auch durch Eindampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erhalten; sie ließe sich durch Schwefelwasserstoff zersetzen und aus dem Filtrat von dem Schwefelsilber durch weiteres Einengen, nachdem zuerst etwas *Xanthin* auskrystallisirt

¹⁾ Ber. 1888, 2164; Zeitschr. physiol. Chem. 13, 298.

war, theilweise im krystallisirten Zustande erhalten. Die Mutterlauge lieferte nach Zusatz von Quecksilberniträt. Abfiltriren von dem Niederschlage und Versetzen des Filtrats mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction einen weissen, fast ausschliesslich aus einer Quecksilberverbindung der Base bestehenden Niederschlag; aus beiden Quecksilberniederschlägen konnte die Base erhalten werden. Das *Theophyllin* hat die Zusammensetzung $C_7H_8N_4O_2 \cdot H_2O$; das Wasser geht bei 110° fort; die Zusammensetzung stimmt mit der des *Theobromins* und *Paraxanthins* überein; doch weicht die Verbindung in ihren Eigenschaften von diesen Körpern ab, sowohl durch Wassergehalt und Krystallform als durch Löslichkeit etc. Das Theophyllin ist bedeutend löslicher in Wasser und Alkohol als Theobromin; auch in ammonhaltigem Wasser ist Theophyllin äusserst leicht löslich, während Theobromin schwer löslich ist. — Theophyllin schmilzt bei 264° und giebt oberhalb des Schmelzpunktes ein Sublimat; mit Salpetersäure, Salzsäure, Platinchlorid und Goldchlorid bildet es gut krystallisirende Salze, mit Quecksilberchlorid ein gleichfalls gut krystallisirendes, schwer lösliches Doppelsalz; die reine Base wird von Quecksilberniträt aus verdünnter Lösung nicht gefällt; mit Natronhydrat bildet Theophyllin eine leicht lösliche Verbindung, während die entsprechende Paraxanthinverbindung schwer löslich ist. — Die *Silberverbindung* des Theophyllins, $C_7H_7N_4O_2Ag$, wurde aus der wässrigen Lösung der Base durch Silbernitrat amorph gefällt und, aus heissem Ammoniakwasser umkrystallisirt, in kleinen Krystallen erhalten, die bei 130° längere Zeit zu trocknen sind; sie ist in Salpetersäure leicht löslich. Durch Eindampfen mit Chlorwasser liefert Theophyllin einen scharlachrothen Rückstand, der sich mit Ammonio violett färbt, ebenso wie dies bei dem Theobromin der Fall ist. — Das Theophyllinsilber liefert, mit Methyljodid unter Zusatz von wenig Methylalkohol im Rohre auf 100° in 24 Stunden erhitzt, Krystalle von einem *Methylsubstitutionsproduct*, $C_8H_{10}N_4O_2$, welches in seiner Eigenschaft völlig mit *Caffein* übereinstimmt; Theophyllin ist demnach als ein *Dimethylxanthin* zu betrachten.

Derselbe¹⁾ machte einige weitere Beobachtungen über das Adenin²⁾. — Das beim Erhitzen von Adenin auftretende Sublimat besteht aus unzersetztem Adenin; das Sublimat ist rein weiß, federähnlich, aus mikroskopischen Nadeln bestehend; es läßt sich aus Wasser umkrystallisiren, die dabei gebildeten Krystalle verlieren bei 53° ihr Krystallwasser. — Adenin läßt sich im Oelbade bei 220° unzersetzt sublimiren; bei 250° tritt theilweise Zersetzung ein. — *Salzsaures Adenin*, $(C_5H_5N_3 \cdot HCl)_2 \cdot H_2O$, zeigt durchsichtige, theilweise stark glänzende Krystalle: $a : b : c = 2.0794 : 1 : 1.8127$; $\beta = 61^\circ 40'$; Formen: $\infty P^{\overline{2}}$, $0P$, ∞P , $\infty P'_2$, $-P^{\overline{2}}$. — mPu ($-\frac{1}{2}P^{\frac{2}{3}}$) (Scheibe); das Salz ist in 41.9 Thln. Wasser löslich. — *Salpetersaures Adenin*, $(C_5H_5N_3 \cdot HNO_3)_2 \cdot H_2O$, sternförmig gruppirte Nadeln, verliert bei wenig über 100° langsam Krystallwasser; das trockene Salz ist in 110,6 Thln. Wasser löslich. Die *Platinverbindung*, $(C_5H_5N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, aus einer verdünnten Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid gelb krystallinisch erhalten, geht beim Erhitzen einer wässrigen Lösung in eine platinreichere Verbindung über; durch anhaltendes Kochen der concentrirten Lösung scheidet sich das Salz $C_5H_5N_3 \cdot HCl \cdot PtCl_4$ als hellgelbes Pulver aus, welches in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. Die von Kossel früher erwähnten³⁾ *Silberverbindungen* $C_5H_5N_3 \cdot Ag$ und $C_5H_5N_3 \cdot Ag_2O$ existiren beide; welche von beiden entsteht, ist von der Menge des bei der Darstellung angewandten Silbers abhängig. Mit Zink und Salzsäure in der Kälte liefert Adenin, wenn die saure Lösung über Kali steht, Krystalle, die sich in wenig Wasser lösen; diese Lösung scheidet nach kurzer Zeit eine schwer lösliche, nicht reine *Chlorzinkverbindung* des Adenins aus. — Im Adenin läßt sich ein Wasserstoffatom durch Radicale ersetzen. *Acetyladenin*, $C_5H_4N_3 \cdot C_2H_3O$, aus trockenem, gepulvertem Adenin (1g) durch Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130 bis 137°, Abkühlen der Mischung, Ausschütteln des Anhydrids mit Aether und Krystallisation der Acetylverbindung aus Wasser erhalten, bildet kleine Schüppchen, die wenig in kaltem Wasser

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 12, 241. — ²⁾ JB. f. 1885, 1886. — ³⁾ Daselbst.

und Alkohol, leichter in heissem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien löslich sind; es färbt sich bei 260° gelb, ohne zu schmelzen. — *Benzoyladenin*, $C_8H_4N_2 \cdot C_7H_5O$, aus Adenin und Benzoësäureanhydrid durch Erhitzen, Auslaugen mit Alkohol, Fällen der Lösung mit Aether und Umkrystallisiren des Niederschlages aus siedendem Wasser erhalten, bildet dünne, glänzende, centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 234 bis 235°; es ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenso in verdünnten Säuren; mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein dem Adeninsilber ähnlicher Niederschlag; von Salzsäure wird Benzoyladenin nur langsam zersetzt; Wasser zersetzt es bei stundenlangem Kochen in Adenin und Benzoësäure. — Adenin ist gegen Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig, erst über 100° tritt mit Barytwasser, Kalilauge oder Salzsäure völlige Zersetzung in Kohlensäure und Ammon ein. Schmelzendes Kali bildet daraus bei 200° Cyankalium; Kaliumpermanganat zersetzt es bei stärkerer Einwirkung vollständig, bei schwacher gar nicht. Bromwasser giebt schmierige Substanzen; Natriumamalgam wirkt langsam oder gar nicht ein. Mit Zink und Salzsäure längere Zeit erhitzt, lieferte das Adenin eine braunrothe Substanz, welche nicht als chemisches Individuum charakterisirt wurde; vielleicht ist sie mit der *Azulminsäure* identisch. — Schliesslich bespricht Kossel die physiologische Bedeutung der Einwirkung von nasirendem Wasserstoff auf *Adenin*, und zeigt auch, dass die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf dasselbe zur Erkennung dieser Verbindung dienen kann. Die zu prüfende Substanz wird eine halbe Stunde mit Zink und Salzsäure im Wasserbade digerirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Natron stark alkalisch gemacht; beim Stehen an der Luft tritt langsam eine anfangs rubinrothe, später braunrothe Färbung ein, die beim Schütteln schneller erscheint. *Hypoxanthin* giebt dieselbe Reaction, Guanin und Caffeïn dagegen nicht. — Adenin wird bisweilen im Organismus unter pathologischen Verhältnissen angehäuft.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

F. Krafft¹⁾ hat höhere Normalparaffine aus Braunkohlenparaffin mit Hilfe der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume isolirt. Sogenanntes „Schuppenparaffin“ vom Schmelzpunkt 30 bis 35°, in der Nähe von Halle aus Braunkohlen gewonnen, enthielt 84,98 Proc. C und 15,09 Proc. H, genau wie die höheren Glieder der Paraffinreihe; die Dichte der oben geschmolzenen Substanz war $D_{35} = 0,7798$; unter 15 mm Druck war der Siedepunkt gar nicht constant, sondern variirte von 185 bis 235°. 350 g des Paraffins wurden bei 15 mm Druck fractionirt; die Siedepunkte der sieben Hauptfractionen fielen genau mit denen zusammen, welche früher²⁾ für die künstlich dargestellten Normalparaffine, $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$, von Krafft angegeben wurden, obgleich der Schmelzpunkt durchweg 2 bis 3° tiefer lag. Die einzelnen Fractionen wurden aus Aetherweingeist umkrystallisirt und so 263,2 g scharf siedendes Paraffin gewonnen. — *Heptadecan*, $C_{17}H_{36}$ (Ausbeute 5 g), besitzt den Siedepunkt 169 bis 170° bei 15 mm, den Schmelzpunkt 22,1 bis 22,3°, die Dichte $D_{22,5} = 0,7768$. Nach dem Erstarren ist es großblättrig krystallinisch. — *Octadecan*, $C_{18}H_{38}$; drei Fractionen, welche nach Umkrystallisation aus Aether-Weingeist bei 27,7 bis 27,9° schmolzen, zeigten die Dichte $D_{28} = 0,7766$ und den Siedepunkt 181 bis 182°. — *Nonadecan*, $C_{19}H_{40}$, vom Siedepunkt 193° bei 15 mm, schmilzt nach der Reinigung bei 31,8 bis 32,1°, $D_{32} = 0,7776$. — *Eicosan*, $C_{20}H_{42}$, bildete den Hauptbestandtheil des Schuppenparaffins; es wurden 73,1 g in drei Fractionen erhalten, vom Siedepunkte 205° bei 15 mm. Nach dem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt 36,3 bis 36,6° und $D_{36,7} = 0,7778$. — *Heneicosan*, $C_{21}H_{44}$, in einer Ausbeute von 38 g reiner Substanz, zeigt den Siedepunkt 215° und erscheint nach Umkrystallisiren aus Aetherweingeist in silberglänzenden Krystallblättern, wie die übrigen Homologen, vom Schmelzpunkt 40,1 bis 40,4°, $D_{40,4} = 0,7782$. — *Docosan*, $C_{22}H_{46}$, hat

¹⁾ Ber. 1888, 2256; vgl. JB. f. 1886, 569. — ²⁾ JB. f. 1882, 43.

den Siedepunkt 224 bis 225°, den Schmelzpunkt 43,8 bis 44,2°, $D_{44,4}$ war = 0,7782. — *Tricosan*, $C_{23}H_{48}$, vom Siedepunkt 234° bei 15 mm und Schmelzpunkt 47,6 bis 47,8°, zeigt die Dichte $D_{47,7}$ = 0,7786. Die Ausbeute betrug nur 5,5 g. — Einzelne Normalparaffine, wie *Nonadecan*, *Eicosan* und *Heneicosan*, die Hauptbestandtheile eines Handelsparaffins, wie das genannte, lassen sich demnach leicht isoliren. Sämmtliche gewonnene Paraffine sind Normalparaffine. — Ausserdem wurden zwei Handelsparaffine von höherer Schmelztemperatur als das erwähnte Schuppenparaffin, um die Kohlenwasserstoffe annähernd zu bestimmen, untersucht; das eine zeigte sich als wesentlich aus *Tricosan*, $C_{23}H_{48}$, bestehend, das andere enthielt als einen seiner Hauptbestandtheile *Heptacosan*, $C_{27}H_{56}$, sowie in vielleicht kaum geringerer Menge die Verbindungen $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$.

Olga Dawydowa (Davidoff)¹⁾ hat die *Einwirkung von Silberoxyd auf Methan und Aethylen* studirt; nach den Versuchsergebnissen wird es möglich sein, das Silberoxyd zur Trennung des Wasserstoffs von Methan und Aethylen aus einem Gasgemische zu benutzen, da beim Erwärmen des Luftgemisches auf dem Wasserbade mit Silberoxyd im Rohre nur der Wasserstoff völlig absorbiert wird, indem reducirtes Silber entsteht. *Methan* wird selbst beim zehnstündigen Erhitzen im Rohre bis auf 150° von Silberoxyd nicht angegriffen; *Aethylen* wird nicht von Silberoxyd bei 100° oxydirt; bei 130° fängt die Einwirkung unter Wasserbildung an. — Die Reactionsproducte sind je nach der Reactionstemperatur und der Bereitungsweise des Silberoxyds verschieden. Durch Natronlauge gefälltes und bei 150° getrocknetes Silberoxyd, welches dann einige Tage über Schwefelsäure gestanden hatte, lieferte mit Aethylen bei 140 bis 145° viel Silbercarbonat und das Silbersalz einer nicht näher untersuchten krystallinischen Säure; bei 130° war die Reaction eine träge, und keine Silbersalze wurden gebildet. Das Product lieferte nach Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine aus ätherischer

¹⁾ Ber. (Ausz.) 1888, 442; Chem. Centr. 1888, 1168 (Ausz.); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Protok. 1888, 362.

Lösung in schönen Nadeln krystallisirende, bei 115° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Substanz, welche unter Schwefelgeruch verbrannte und wahrscheinlich ein Thioaldehyd war. Das bei der Einwirkung von Silberoxyd zurückgebliebene Gas war Aethylen. Durch Barytlösung gefälltes, bei 105° getrocknetes Silberoxyd, welches nur kurz über Schwefelsäure gestanden hatte, wirkte schon bei beginnender Erwärmung heftig ein; das Oxyd wurde weiß und größtentheils zu metallischem Silber reducirt; reichliche Wasserdämpfe wurden entwickelt, wonach langsam Absorption des Aethylens stattfand. Die gasförmigen Producte wurden nicht untersucht.

Georg Wagner¹⁾ hat die *Oxydation der Olefine* und der *Alkohole der Allylalkoholreihe* untersucht. Bei den Oxydationen der Olefine und der betreffenden Alkohole mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstanden direct resp. *Glycole* und *Glycerine* in so reichlicher Menge, daß diese Reaction als *Darstellungsweise* der letzteren dienen kann. Zu den in Wasser vertheilten Kohlenwasserstoffen oder gelösten Alkoholen wurde unter Schütteln eine schwache Permanganatlösung in kleinen Portionen zugefügt, bis ein Sauerstoffatom auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff oder Alkohol zur Einwirkung kam; nach Absetzen des Manganhydroxyds wurden die flüchtigen Producte mit Wasserdampf abdestillirt; das aldehydhaltige Destillat wurde mit Silberoxyd digerirt und dann wieder destillirt, mit Potasche getrocknet und fractionirt, während aus dem Rückstande die gebildeten Silbersalze gewonnen wurden. Der Rückstand von der Destillation der flüchtigen Producte wurde, falls ein Olefin zur Oxydation kam, filtrirt, mit Kohlensäure übersättigt, mit Potasche versetzt, dann das Glycol durch Aether und danach die Salze der entstandenen Säuren durch Alkohol extrahirt. Bei der Oxydation von Alkohol wurde das Filtrat bis auf 200 bis 300 ccm abdestillirt, der Rest mit Kohlensäure gesättigt und anfangs im Wasserbade, später im Exsiccator eingeengt; aus dem Syrup liefs sich das Glycerin durch Aetheralkohol und aus dem Rückstande, nach Abdestilliren des letzteren,

¹⁾ Ber. 1888. 1230.

durch Aether extrahiren. Man erhält an Glycol 50 Proc., an Glycerin in einigen Fällen 80 Proc. der theoretischen Menge. — *Isobutylen* (11 Liter) lieferte *Isobutylenglycol* (22 g), Aceton (1,5 g), Essigsäure, *Oxyisobuttersäure* und Ameisensäure. — *Isopropyläthylen* (34 g) gab das entsprechende *Glycol* (25 g), Aceton in geringer Menge, *Isobuttersäurealdehyd*, *Isobuttersäure* und wenig Essig- und Ameisensäure; zugleich entstand eine noch nicht untersuchte Ketonsäure (vergl. Zeidler¹). — *Aethylen* lieferte *Glycol* und Ameisensäure, aber keine Essigsäure, während Zeidler diese Säure bei der Oxydation erhalten hatte. — *Trimethyläthylen* (60 g) erzeugte über 50 g bei 178 bis 185° siedendes, rohes *Glycol*, *Trimethyläthylenglycol* und ein wenig *Methyllessigsäurealdehyd* enthaltend; die Entstehung des letzteren zeigte, daß der angewandte Kohlenwasserstoff *Methyläthyläthylen* enthielt. Außerdem wurde Aceton, Ameisen- und Essigsäure gebildet. *Dimethyläthylen* (symmetrisches) lieferte ein bei 179 bis 185° siedendes, nicht reines Glycol. — *Isodibutylen* gab *Oxocetenol* (geringe Mengen) und ein bei 216 bis 218° siedendes, aus Ligroin in glänzenden Rhomben krystallisirendes, bei 59,5° schmelzendes *Glycol*. — *Trimethylen* wurde im reinen Zustande von Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; wenn es ein wenig Propylen enthielt, wurde dieses oxydirt. — *Diallyl* lieferte einen viersäurigen Alkohol, *Pinen* einen zweisäurigen²). — Aus *Allylalkohol*, *Aethylvinylalkohol* und *Allylisobutylcarbinol* wurden die zugehörigen Glycerine erhalten; aus *Methylallylcarbinol* erhielt Kufschinoff ein Glycerin mit fünf Kohlenstoffatomen; *Dimethylallylcarbinol* lieferte eine ausgezeichnete Ausbeute an Glycerin. Aus den Untersuchungen wird gefolgert, daß die Glycole und Glycerine direct aus den Olefinen und ungesättigtem Alkohole entstehen, ohne daß intermediäre Oxyde der zweiwerthigen Radicale gebildet werden; das Wasser muß demnach bei der Reaction direct betheiligt sein, was näher erörtert wird. Eine directe Spaltung ungesättigter Verbindungen an der Stelle der

¹) JB. f. 1877, 365 f.; f. 1879, 359. — ²) Vielleicht mit dem von Sobrero erhaltenen identisch, JB. f. 1851, 517.

doppelten Bindungen findet nicht statt bei der Oxydation; anfangs entstehen Glycole, Glycerine u. s. w. und dann aus diesen die übrigen Spaltungsproducte. Bei der Oxydation in sauren Medien entstehen zugleich Producte der Wasserabspaltung von Glycolen, Glycerinen u. s. w. Dafs das Trimethylen nicht vom Permanganat angegriffen wurde, deutet daraufhin, dafs Verbindungen, welche diese Eigenschaft zeigen, nur einfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, ein Umstand, welcher gegen Kekulé's Benzolformel zu sprechen scheint.

Derselbe¹⁾ berichtete in einer späteren Abhandlung über die Oxydation des *Diallyls*²⁾ durch Permanganat; die Ausführung des Versuches geschah durch Eintröpfeln von einer Lösung von 77 g Kaliumpermanganat in 2 Litern Wasser in eine Mischung von 1 Liter Wasser mit 30 g Kohlenwasserstoff; übrigens wurde wie oben angegeben gearbeitet. Das leicht flüchtige Destillat enthielt unverändertes *Diallyl* und geringe Mengen eines Aldehyds. Der Rückstand lieferte einen Syrup, welcher nach wiederholter Behandlung mit Aether und Alkohol noch alkalisch war; nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether wurde die wässrige Lösung mit Kalilauge zur kaum bemerkbaren sauren Reaction abgesättigt und dann eingedampft, nach dem Abscheiden von Kaliumsulfat mit Alkohol versetzt und somit aus dem alkoholischen Auszuge nach Abdestillation des Alkohols und Stehen des Rückstandes unter dem Exsiccator eine amorphe Masse erhalten, die nach dem Austrocknen, Behandlung mit Aether, Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen der Lösung mit Aether schöne, farblose, rechtwinkelige Tafeln lieferte, welche aus einem viersäurigen Alkohol, $C_6H_{10}(OH)_4$, demnach einem neuen *Erythrit*, bestanden, welcher bei $95,5^\circ$ schmilzt, schwach, aber rein süfs schmeckt und in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht eben leicht löslich, sowie in Aether unlöslich ist. Die Mutterlauge lieferte einen damit isomeren *Erythrit*, welcher in Alkohol und Aether-Alkohol bedeutend löslicher ist. Daraus folgt, dafs das sogenannte *Diallyl* wahrscheinlich keine einheit-

1) Ber. 1888, 3343. — 2) JB. f. 1873, 340.

liche Verbindung ist, da es zwei viersäurige *Alkohole* liefert. Für diese werden die Constitutionsformeln $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CH}_3-\text{CHOH}-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_3$ gegeben. Die Olefine und die Kohlenwasserstoffe der Classe des Diallyls werden bei der Oxydation direct hydroxyliert, indem an jedes Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome sich zwei Hydroxyle anlagern, wodurch mehratomige *Alkohole* entstehen.

Al. Faworsky¹⁾ hat *Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe*, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, untersucht. In Seiner ersten Abhandlung bespricht Er die Isomerisation *monosubstituierter Acetylene* bei der Erwärmung mit weingeistiger Alkalilösung; es wird gezeigt, daß die Reaction von weingeistiger Alkalilösung auf Haloidderivate der Aethylenkohlenwasserstoffe sich nicht auf die Eliminirung von Elementen der Haloidwasserstoffsäure und Bildung eines Acetylenkohlenwasserstoffs beschränkt, sondern in einigen Fällen sowie bei gewissen speciellen Bedingungen weiter fortschreitet und isomere Umwandlungen des zu gewinnenden Acetylenkohlenwasserstoffs hervorruft. Bei der Darstellung von *Aethylacetylen* benutzte Faworsky Kutscherow's²⁾ Angaben; als Er aber *Methyläthylketon* mit Phosphorpentachlorid bearbeitete und das dabei entstandene Chlorid mit weingeistigem Kali im Rohre auf 170° erwärmte, entstand *Dimethylacetylen*; um Aethylacetylen zu erhalten, muß die Reactionstemperatur 120 bis 130° nicht übersteigen, weil das entstehende Aethylacetylen sonst mit der überschüssigen Kalilösung unter Bildung von Dimethylacetylen weiter reagiert. Wurde reines Aethylacetylen mit weingeistigem Kali 16 Stunden lang auf 170° erhitzt und der abdestillirte Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure im Rohre bearbeitet, so entstand *Hexamethylbenzol*, welches nach dem Waschen mit Alkali und Wasser, sowie Krystallisation aus Alkohol bei $163,5^\circ$ schmolz; wurde das Aethylacetylen direct mit Schwefelsäure bearbeitet, so ließ sich kein Hexamethylbenzol bilden. Das *Aethylacetylen* ist demnach durch weingeistiges Kali in einen Kohlenwasserstoff umgewandelt.

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 382, 417, 531; vgl. JB. f. 1887, 703. — ²⁾ JB. f. 1884, 519.

welcher die Eigenschaften des *Dimethylacetylens* zeigt: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C=CH=CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$. — *Propylacetylen* wurde aus *Methylpropylketon* bereitet; die Bearbeitung des Ketons geschah, indem ein wenig mehr als die theoretische Menge Phosphorpentachlorid in eine an einen Rückflusskühler angeschmolzene Retorte gebracht und dann das Keton langsam unter Kühlung in Schneewasser eingetröpfelt wurde; man läßt darauf die Retorte noch 3 bis 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann ihren Inhalt in einen Kolben mit Schnee oder Eis; bei vorsichtigem Schwenken des Kolbens geht die Zersetzung des Phosphoroxychlorids ruhig vor sich; die nach einiger Zeit gebildete Oelschicht wird von der sauren Flüssigkeit durch ein nasses Filter getrennt, mit Wasser drei- bis viermal gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das so entstandene *Chlorür des Methylpropylketons* siedete zwischen 80 und 130°, es wurden im besten Falle 100 g Chlorür aus 100 g Keton gewonnen. Das Chlorür wurde nach Friedel's¹⁾ Methode in Propylacetylen umgewandelt und das letztere nunmehr mit weingeistigem Kali im Rohre 24 Stunden auf 170° erwärmt. Es bildete sich dann ein mit ammoniakalischer Kupferchlorür- und Silbernitratlösung reactionsunfähiger, bei 55,5 bis 56° kochender Kohlenwasserstoff, welcher mit *Methyläthylacetylen* identisch ist; derselbe Kohlenwasserstoff entstand auch bei directer Einwirkung von weingeistigem Kali bei 170° auf das genannte Chlorür. Demnach verhält Propylacetylen sich ganz analog dem Äthylacetylen. Sowohl Dampfdichte als Structurverhältnisse des Methyläthylacetylens wurden bestimmt, wie in der Abhandlung näher erörtert wird; als Oxydationsproducte des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäuregemisch bei 110° im Rohre traten *Essigsäure* und *Propionsäure* auf, mit Schwefelsäure im Rohre entstand *Methylpropylketon*. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylketon hatte Faworsky früher denselben Kohlenwasserstoff erhalten. Alkoholisches Natron und Natriumalkoholat wirken wie weingeistiges Kali. Wenn die Reaction mit reinem Kohlenwasserstoff

¹⁾ Friedel und Ladenburg, JB. f. 1867, 569.

vorgenommen wird, treten als Endproducte nur der isomerisierte Kohlenwasserstoff und das wiedergewonnene weingeistige Kali auf; das letztere wirkt wie eine Art „Katalysator“; die Minimumtemperatur für die Isomerisation des Propylacetylens liegt zwischen 130 bis 140°. Zur Erklärung der Reaction wird ein Schema zur Hülfe genommen, rücksichtlich dessen auf die Originalabhandlung hingewiesen werden muß. — *Isopropylacetylen*, aus Amylenbromid und trockenem Aetzkali im Rohre bei 100° dargestellt, lieferte mit weingeistigem Kali im Rohre bei 150° in sechs Stunden *Dimethylallen*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$. Beim Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffs mit Natrium im Rohre auf 100° entstand eine weiße, metallorganische Verbindung, aus welcher Wasser und Alkohol *Isopropylacetylen* frei machte, welches leicht Metallderivate bildete und beim Erwärmen mit Sublimatlösung *Methylisopropylketon* lieferte. *Hexoylen*, aus Pinakolin mit Phosphorpentachlorid und darauf folgendem Erhitzen des gebildeten Chlorids mit wässerigem Kali im Rohre während 12 Stunden auf 140° dargestellt, siedete bei 39° und hatte die Constitutionsformel $(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Bei Bearbeitung mit weingeistigem Kali im Rohre während acht Stunden auf 170° blieb der Kohlenwasserstoff unangegriffen; selbst beim Erhitzen in 16 Stunden auf 200° hatte er die Fähigkeit, Metallderivate zu bilden, nicht verloren. Aus den Versuchsergebnissen wird gefolgert, daß die Fähigkeit monosubstituierter Acetylene, sich auf genannte Weise zu isomerisieren, von ihrer Structur abhängt; monosubstituierte Acetylene, die an Stelle von einem Wasserstoffatom des Acetylens ein primäres Radical enthalten, geben *disubstituierte Acetylene*; solche mit einem secundären Radical bilden *unsymmetrisch disubstituierte Allene* und solche mit einem tertiären Radical bleiben unverändert. *Chloracetole* der Formel $\text{R}-\text{CX}_2-\text{CH}_3$, *Aethylidenchlor-derivate* und *Haloälderivate monosubstituierter Aethylene* liefern mit weingeistigem Kali je nach der Temperatur entweder monosubstituierte Acetylene (bei 120 bis 130°) oder bei hohen Temperaturen die entsprechenden Isomerisationsproducte; im letzteren Falle hängt die Isomerisationstemperatur vom Molekulargewichte des monosubstituirten Acetylens ab.

In einer zweiten Abhandlung¹⁾ untersuchte Derselbe die *Isomerisation disubstituierter Acetylene* und des *Dimethylallens* unter der Einwirkung von metallischem Natrium und die *Synthese der Acetylendicarbonsäuren*. Beim Erhitzen von *Methyläthylacetylen* (s. o.) (8 g) mit etwas weniger als der theoretischen Menge Natrium (Molekül auf Molekül) im Rohre während fünf Stunden auf 100° wurde fast vollständig der Kohlenwasserstoff in das Natriumderivat verwandelt, welches nach Behandlung mit Aether, wodurch Beimen- gungen entfernt wurden, mit Wasser zersetzt wurde, wobei unter Verharzung ein Kohlenwasserstoff sich ausschied, welcher mit ammoniakalischer Kupferchlorür- und Silbernitratlösung Fällun- gen gab und beim Erhitzen mit Sublimatlösung im Rohre auf 100° *Methylpropylketon* (Siedepunkt 101 bis 102°) lieferte. Nach diesen Eigenschaften muß der Kohlenwasserstoff *Propyl- acetylen*, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$, sein; durch die Einwirkung von trockener Kohlensäure wurde das Natriumderivat, welches unter Aether angebracht war, in das Natriumsalz einer *Säure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$, umgewandelt, welche, durch verdünnte Schwefelsäure frei ge- macht, nach Destillation unter vermindertem Drucke eine bei 125° (20 mm) destillirende Flüssigkeit bildete, die in der Vorlage zu schönen, federartigen, bei 27° schmelzenden Krystallen er- starrete. Die Säure ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Aether und Ligroin leicht löslich; sie zieht an der Luft Feuchtig- keit an und wird mit der Zeit unter Bildung von *Propylacetylen* zersetzt; beim Erhitzen zersetzt sie sich vollständig in Kohlen- säure neben Propylacetylen und besitzt, da sie einbasisch ist, dem- nach die Structurformel $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—COOH}$, d. h. einer *Propylacetylen-carbonsäure*. Das *Baryumsalz*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, durch Sättigung der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt als strahlige Masse und ver- liert bei 100° das Krystallwasser; das analog dargestellte *Cal- ciumsalz*, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$, krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in dünnen, leicht verwitternden Nadeln; unter 100° enthält es Wasser; bei 110° wird es zersetzt. Auch das *Kupfer-*

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 417.

salz, $(C_6H_7O_2)_2Cu \cdot 2H_2O$, wurde analog dargestellt; es ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in glänzenden, blauen Blättchen und wird durch schwaches Erhitzen seiner Lösung zersetzt. Ein Silbersalz liefs sich nicht darstellen; mit Silbernitrat gab das Ammonsalz der Säure einen Niederschlag, der sich sofort in Valerylensilber und Kohlensäure zersetzte; mit Salzsäure lieferte Valerylensilber *Propylacetylen*. — Aus dem Gesagten folgt für die oben erwähnte Natriumverbindung die Structur $CH_3-CH_2-OH_2-C\equiv CNa$, d. h. *Propylacetylnatrium*; die Isomerisation des Methyläthylacetylen findet demnach im Moment der Einwirkung des Natriums statt. Der durch die Einwirkung des Natriums frei gemachte Wasserstoff wurde nicht bemerkt und dient vielleicht zur Reduction eines Theiles des Kohlenwasserstoffs. — Auf ähnliche Weise wie oben wurde *Dimethylallen* mit Natrium behandelt; die Natriumverbindung lieferte, mit Wasser zersetzt, einen bei 28 bis 32° siedenden Kohlenwasserstoff, der Kupfer- und Silberverbindungen bildete und beim Schütteln mit Schwefelsäure (3 Thln. und 1 Thl. Wasser) im Rohre *Methylisopropylketon* lieferte. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Natriumderivat entstand, nach Zersetzung des Reactionsproductes durch Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Abdestillation des Aethers eine Säure, welche nach fractionirter Destillation in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarrte; sie destillirte unter 20 mm Druck bei 106 bis 107°, war in Wasser schwer löslich und schmolz bei 38°, um wieder bei 36° zu erstarren. Die Formel ist $C_6H_8O_2$, und da sie einbasisch ist, mufs sie nach ihrer Entstehungsweise und Eigenschaften als *Isopropylacetylen-carbonsäure*, $(CH_3)_2CH-C\equiv C-COOH$, aufgefaßt werden. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_7O_2)_2Ca$, aus Calciumcarbonat und der Säure dargestellt, bildet aus wässeriger Lösung kleine, nadelförmige Krystalle oder, über Schwefel krystallisirt, lange Tafeln. Das *Baryumsalz* ist auch in Wasser leicht löslich, krystallisirt in ziemlich grofsen, rhombischen Tafeln mit 2 Mol. H_2O und schmilzt bei 100° unter Verlust von allem Krystallwasser. Das *Kupfersalz* ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in blauen, rhombischen Tafeln, es wird beim Aufbewahren

ziemlich rasch zersetzt. Das *Silbersalz* zeigte sich sehr unbeständig; es wurde unter Bildung von *Valerylensilber* und Kohlensäure zersetzt; das Valerylensilber lieferte mit verdünnter Salzsäure Isopropylacetylen. Die Structur des oben erwähnten *Natriumderivates* muß daher $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CNa}$ sein. Auch hier findet also im Momente der Einwirkung des Natriums auf das *Dimethylallen* Isomerisation statt: $(\text{CH}_3)_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 = (\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Da der entwickelte Wasserstoff ferner wahrscheinlich reducirend auf einen Theil des Kohlenwasserstoffs wirkt, so läßt die Reaction sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $3[(\text{CH}_3)_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2] + 2\text{Na} = 2[(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CNa}] + \text{C}_3\text{H}_{10}$. Die erwähnten Resultate stehen mit den von Etekow und Lagermark¹⁾ gefundenen im Widerspruche, was eingehend erörtert wird, und durch Versuche wird dargethan, dass die genannten Autoren eine *unreine Isopropylacetylenearbonsäure*, welche unter dem Schmelzpunkt flüssig bleibt, unter den Händen gehabt haben. — *Methylpropylacetylen* (Hecht's²⁾ *Hexoylen*) giebt mit Schwefelsäure (5 Thle. : 1 Thl. Wasser), im Rohr geschüttelt, *Methylbutylketon*, welches bei 124 bis 125° siedet. Der gleiche Kohlenwasserstoff reagirt mit Natrium zuerst vollständig bei 150 bis 160°; bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine merkliche Einwirkung ein. Das entstandene Natriumderivat giebt bei der Zersetzung mit Wasser einen Kohlenwasserstoff, welcher Kupfer- und Silberverbindungen bildet, bei 68 bis 70° siedet und dem *Butylacetylen*, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, entsprechen dürfte; aus dem Natriumderivat und Kohlensäure entstand *Butylacetylenearbonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$, die in Wasser lösliche und gut krystallisirende Salze bildet; das *Calciumsalz*, $(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca}$, zeigt feine Nadeln, das *Baryumsalz*, über Schwefelsäure krystallisirt, kleine, schuppenförmige Krystalle, beim Abdampfen dagegen eine seifenähnliche Masse. Das *Silbersalz* ist etwas constanter als die Salze der beiden ersten Säuren, konnte aber doch nicht analysirt werden, da es bald zersetzt wird. Auch aus *Dimethylacetylen* wurde eine *Aethylacetylenearbonsäure* in langen, nadelförmigen, leicht lös-

¹⁾ JB. f. 1879, 555. — ²⁾ JB. f. 1875, 379.

lichen Krystallen erhalten, die bei 50° schmolzen und bei 48° wieder erstarrten. — Es ist aus dem Mitgetheilten klar, daß monosubstituirte Acetylene, welche sich beim Erhitzen mit weingeistigem Kali zu *disubstituirten Acetylenen* und zu unsymmetrischen *disubstituirten Allenen* isomerisiren, durch Behandlung der letzteren Producte mit Natrium und darauf mit Wasser wieder regenerirt werden.

Derselbe berichtete in einer dritten Abhandlung¹⁾ über die Einwirkung von weingeistigem Kali auf *Allylen*; nach den früher erwähnten Resultaten wäre es zu erwarten, daß dabei *Allen* auftreten würde, welcher Kohlenwasserstoff beinahe gar nicht untersucht worden ist, und welche Umwandlung sich nach dem Schema des Verfassers durch die Gleichungen $\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{--C(OC}_2\text{H}_5\text{)=CH}_2 = \text{CH}_2=\text{C=CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ausdrücken ließe. Das Allylen, aus Propylenbromid mit alkoholischem Kali dargestellt und in absolutem, durch Schneewasser abgekühlten Alkohol absorbirt, wurde mit Aetzkali (in Stangen) in Röhren eingeschmolzen und 12 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt; beim Oeffnen der Röhren entwich unverändertes Allylen; beim Verdunsten des Röhreninhaltes mit Wasser wurde an der Oberfläche ein Oel ausgeschieden, das nach Abdestillation, Waschen mit Wasser, Trocknen mit geschmolzener Potasche und Destillation zwischen 45 bis 62° einen nach Allylen riechenden Kohlenwasserstoff in geringer Menge lieferte, während der übrige Theil ohne Rückstand bei 62 bis 63° destillirte; das letzte Destillat bildete eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht bei 20° 0,769, bei 0° 0,790 und mit der Dampfdichte 43,9. Die Formel war $\text{C}_3\text{H}_5\text{--O--C}_2\text{H}_5$, demnach dem Allyläthyläther entsprechend; jedoch erwies die Substanz sich durch ihr Verhalten gegenüber Jodwasserstoff, sowie dem Erhitzen mit Schwefelsäure von diesem Aether völlig verschieden. Durch Jodwasserstoffsäure wird sie verharzt und durch einprocentige Schwefelsäure wird sie gelöst und zersetzt; durch Uebersättigung dieser Lösung mit Potasche wurde ein Oel abgeschieden, welches nach weiterer Reinigung reines Aceton, vom Siedepunkt 57,5°, lieferte; aufserdem entstand

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 531.

Allylkohol. Man muß demnach den oben genannten Aether als einen tertiären ansehen und ihm die Formel $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$ beilegen. Die Umsetzung des Allylens mit weingeistigem Kali blieb also in der Phase stehen, welche zu constatiren bei anderen complicirteren Kohlenwasserstoffen nicht möglich war. Der entstandene *Aethylisopropenyläther* ist bei 170 bis 180° noch beständig.

Hercules Tornøe¹⁾ hat das *Trimethylen* und die Bildung des *Allylkohols* aus *symmetrischem Dichlorhydrin* untersucht. Zur Ergänzung früherer Versuche über *Trimethylen* wurde diese Luftart nach Gustavson's²⁾ Methode dargestellt und eine Dampfdichtebestimmung, sowie Analyse des Gases ausgeführt; dies ließ sich in einer einzigen Operation leicht erreichen, indem auf eine in der Originalabhandlung näher angegebene Weise das gereinigte Gas in ein mit trockener Kohlensäure zuvor gefülltes und gewogenes Gefäß geleitet wurde, bis der größte Theil der Kohlensäure verdrängt war, und dann nach Wägung und Ablesen von Temperatur und Druck die Summe des Gewichtes des eingeschlossenen Gases und der beigemischten Kohlensäure bestimmt wurde. Bei der Verbrennung wurde dann das Gas mittelst Luft über Natronkalk und Chlorcalcium in das Verbrennungsrohr geleitet; die Differenz aus der Gewichtszunahme des Natronkalkrohrs mit dem früher bestimmten Gewicht der Kohlensäure und des Kohlenwasserstoffs gab das Gewicht der verbrannten Gasmenge. Die Dampfdichte wurde zu 1,468 gefunden (theoretisch 1,455); in einem anderen Versuche 1,461; die Analyse zeigte auch, daß das Gas die Formel C_3H_6 hatte. Die Einwirkung von Natrium auf *symmetrisches Dichlorhydrin* wurde von Neum³⁾ untersucht; das Dichlorhydrin, aus reinem Epichlorhydrin dargestellt, siedete bei 173,5 bis 175,5°, die überwiegende Menge bei 174,3°. Dichlorhydrin (50 g) wurde in absolutem Aether (150 bis 200 g) gelöst und mit der berechneten Menge Natrium auf einmal, unter energischer Abkühlung durch einen Brei von

¹⁾ Ber. 1888, 1262. — ²⁾ JB. f. 1887, 699; vgl. auch Freund, JB. f. 1882, 400, 647. — ³⁾ Hübner u. Müller, JB. f. 1870, 472.

Schnee und concentrirter Salzsäure, zusammengebracht; nach beendigter Reaction und Stehen von einigen Stunden wurde Wasser hinzugefügt, bis alles Chlornatrium gelöst war; nach Trennung der Flüssigkeitsschichten sodann der Alkohol aus der wässerigen Schicht abdestillirt und aus dem Destillat mittelst Potasche abgeschieden; die ätherische Schicht endlich nach dem Trocknen mit calcinirter Potasche fractionirt. Aus 100 g Dichlorhydrin ließen sich 23 g fast reiner Alkohol gewinnen (50 Proc. der theoretischen Ausbeute); durch festes Kali wird er vom Chlor befreit. Mittelst Acetylchlorid in den Ester überführt, bildete sich ein bei 103 bis 105° siedender Körper, das gewöhnliche *Allylacetat*. Der Alkohol war mit dem gewöhnlichen *Allylkohol* identisch, welches durch seine Ueberführung in *Thiosinamin* dargethan wurde, das bei 78,4° schmolz. Auch *Allylcarbonat*, $C_4H_7NO_3$, wurde durch Einleiten von Phosgen in Allylkohol und Versetzen des fractionirten Productes mit Ammon dargestellt; nach Verdunsten der wässerigen Lösung zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Verdunsten des letzteren krystallisirte der Ester durch Eintauchen in Schnee; er ist unzersetzbar und bildet, langsam krystallisirt, lange Prismen, schmilzt bei 21,5° und siedet bei 203°, wenn er aus gewöhnlichem Allylkohol dargestellt ist. — Tornøe wiederholte auch den von Buff¹⁾ gemachten Reductionsversuch, indem Er reines Dichlorhydrin in wässerigem, alkoholfreiem Aether mit Natriumamalgam versetzte; nach beendigter Reaction, Filtrirung, Trocknen mit Potasche und fractionirter Destillation wurde außer einigen Tropfen Allylkohol *symmetrisches Dichlorhydrin* erhalten. *Epichlorhydrin* lieferte mit überschüssigem Natriumamalgam wesentlich unverändertes Epichlorhydrin und ein wenig Allylkohol.

G. Gustavson und N. Demjanoff²⁾ untersuchten die Darstellung und Eigenschaften des *Allens*. Dieser Kohlenwasserstoff wurde mit Tribromhydrin als Ausgangsmaterial dargestellt, welches durch Einwirkung von Brom auf Allylbromür erhalten wurde.

¹⁾ JB. f. 1867, 374. — ²⁾ J. pr. Chem. [2] 38, 201.

Tribromhydrin wurde demgemäß in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben, welcher gepulvertes Aetzkali enthielt, vermittelst eines Tropftrichters eingebracht; es wird doppelt so viel Kali angewandt, als die Gleichung $C_3H_5Br_3 + KHO = C_3H_4Br_2 + KBr + H_2O$ fordert. Die Reaction geht beim Erhitzen auf 145 bis 150° zu Ende, ein nach Akrolein riechendes Oel destillirt über und wird zuletzt durch Zusatz von Wasser bei 130° vollständig übergetrieben. Das getrocknete Oel liefert nach zwei- bis dreimaliger Destillation ein bei 139 bis 141° siedendes Product, welches aus *zweifach gebromtem Propylen* besteht; diese Verbindung wurde in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben, in welchem Zinkstaub und 80procentiger Weingeist enthalten war, eingetröpfelt, indem im Wasserbade erhitzt wurde; die Gasentwicklung läßt sich nach der Art des Zufließens des Bromürs leicht reguliren; aus 10 g des Bromürs wurden 900 bis 1000 ccm *Allen* erhalten, welches im Gasometer über Wasser gesammelt wurde. Das so dargestellte *Allen* ist ein farbloses, nach Allylen riechendes Gas, welches mit russender Flamme brennt und keinen Niederschlag mit ammoniakalischen Cupro- oder Silberlösungen giebt, sondern mit wässerigen Lösungen von Quecksilberchlorid oder -sulfat weiße Fällungen erzeugt; mit Brom bildet es rasch das Bromid $C_3H_4Br_2$, welches eine campherartig riechende Flüssigkeit zeigt und das auch durch directe Einleitung von dem aus Tribromhydrin und Zinkstaub entweichenden, mit Wasser gewaschenen Gase in Brom, welches unter einer Wasserschicht angebracht war, dargestellt wurde, wodurch die Reaction unter starker Wärmeentwicklung sich vollzog; das Product wurde dann mit Natronlauge geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Das Bromid hat das spec. Gewicht 2,729 bei 0°; bei -18° wird es krystallinisch und gegen 0° wieder flüssig; es wird bei der Destillation unter Bromwasserstoffbildung zersetzt. Von Allylentetrabromid unterscheidet sich das hier beschriebene *Allenbromid* besonders scharf dadurch, daß es mit Zinkstaub *Allen* mit seinen oben genannten Eigenschaften erzeugt, während Allylenbromid Allylen giebt, welches mit ammoniakalischen Cupro- und Silberlösungen charakteristische Niederschläge liefert. Durch Erhitzen

von Allen mit Natrium und Aether im Rohre bei 100° während 24 Stunden wurde ein Niederschlag gebildet, welcher nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome, durch Zusatz von Alkohol und dann von Wasser *Allylen* lieferte; in Anbetracht Faworsky's Angaben ¹⁾ beweist dieser Versuch, daß das nach der oben erwähnten Methode dargestellte *Allen* wirklich *Dimethylenmethan*, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, ist. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt leicht Allen unter Gelb- und zuletzt Braunfärbung; nach Verdünnung der Lösung mit Wasser und Destillation werden aus dem Destillat durch Potasche *Acetone* ausgeschieden: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3-\text{C}(\text{HSO}_4)_2-\text{CH}_3$; $\text{CH}_3-\text{C}(\text{HSO}_4)_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3-\text{COCH}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$. Das oben erwähnte, *zweifach gebromte Propylen* muß die Constitution $\text{CHBr}=\text{CBr}=\text{CH}_2$ und das *Allen-tetrabromid* die folgende $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ haben; der *zweifach bromwasserstoffsäure Glycidäther* ist mit dem *Allen-tetrabromid* identisch.

A. A. Noyes ²⁾ berichtete über die *Einwirkung der Wärme auf Isobutylen*; die Untersuchung wurde vorgenommen, um die frühere Beobachtung, wonach das Vinyläthylen das erste Glied der Condensationsproducte des Aethylens beim Erhitzen ist, zu bestätigen ³⁾. Das Isobutylen wurde aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure nach der von Erlenmeyer und Bunte ⁴⁾ für Aethylen angegebenen Methode gewonnen, während Puchot's ⁵⁾ Methode nicht für die Darstellung größerer Mengen Isobutylen geeignet ist. Das über Chlorencalcium getrocknete Isobutylen wurde durch ein dunkelrothglühendes Glasrohr geleitet und die gebildeten Producte durch mit Eis gekühlte U-Röhren, ferner durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung und dann durch Brom geleitet. Die Wirkung war schneller als bei Aethylen; Kohlenstoff wurde ausgeschieden, in den U-Röhren eine braune Flüssigkeit condensirt; reichlich Bromide und unabsorbirte Gase wurden gebildet, von Acetylen oder Acetylenkohlenwasserstoffen jedoch nur geringe Spuren erhalten. Als Producte der Zersetzung wurden nach-

¹⁾ Siehe oben, S. 802. — ²⁾ Technol. Quarterly 1888, 278. — ³⁾ JB. 1886, 573. — ⁴⁾ JB. f. 1873, 318. — ⁵⁾ JB. f. 1883, 514.

gewiesen: Wasserstoff, Methan, Aethylen, Propylen, Vinyläthylen, Benzol, Toluol, Styrol (?) und Naphtalin. Wie erwartet, war die Bildung von Aethylen nicht allein von derjenigen des Benzols und Naphtalins, sondern auch des Vinyläthylens begleitet.

A. J. Gorbow¹⁾ machte über die *Bromirung von Isobutylen* einige Bemerkungen; Er macht anlässlich einer Mittheilung Kondakow's²⁾, über die Einwirkung von Chlor und Brom auf *Amylen*, darauf aufmerksam, dass bei der Behandlung der Aethylenkohlenwasserstoffe mit Brom, selbst wenn starkes Abkühlen angewandt wird, immer Bildung von Bromwasserstoff beobachtet worden ist. Wahrscheinlich ist auch schon beobachtet worden, dass bei der Einwirkung von Brom auf *Isobutylen*, in Gegenwart von Wasser, dieses immer stark sauer reagirt. Redzko hat vorläufig in diesem Wasser *Isobutyraldehyd*, bedeutende Mengen von *Isobutylenglykol* und wahrscheinlich *Isobutenol* gefunden; die Untersuchungen werden fortgesetzt.

L. M. Norton und A. A. Noyes³⁾ haben das vierte Butin, *Methylisoallylen*, $\text{CH}_3\text{--CH=C=CH}_2$, dargestellt⁴⁾. Für die Darstellung des Methylisoallylens wurde *Butylchloral*, welches aus künstlichem Crotonchloralhydrat bei der Destillation mit Schwefelsäure und Rectification über Kalk erhalten war, in berechneter Menge zu einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Zinkäthyl, welche sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche befand, gegeben; nach einigen Stunden wurde die gebildete Zinkverbindung mit salzsäurehaltigem Wasser zersetzt; das dabei entstandene farblose Oel erstarrte bald; nach Umkrystallisation aus Aether krystallisirte Trichlorbutylalkohol in grossen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 57° ; die Ausbeute war 60 bis 70 Proc. Dieser Alkohol wurde einige Stunden im Sandbade am Rückflusskühler mit Phosphorpentachlorid erhitzt, das erhaltene Product mit Wasser behandelt und mit Dampf destillirt, über Chlorealcium getrocknet und unter vermindertem Druck fractionirt; das dabei

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 1168 (Ausz.). — ²⁾ JB. f. 1886, 576. — ³⁾ Am. Chem. J. 10, 430. — ⁴⁾ Vgl. über die Isomeren Caventon, JB. f. 1873, 333; Bruylants, JB. f. 1875, 243; Lermontoff, JB. f. 1881, 359.

erhaltene *Methylisoallylchlorid*¹⁾, dessen Ausbeute wegen der Bildung von $\alpha_2\beta$ -Trichlorbutylphosphat nur gering ist, wurde in einer gekühlten Flasche mit dem gleichen Volum Alkohol und der berechneten Menge Zinkkupfer versetzt, der frei gemachte Kohlenwasserstoff durch einen Rückflusskühler geleitet und mit Hülfe von Eis und Salz condensirt, endlich wiederholt fractionirt. *Methylisoallylen* ist eine farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch, siedet bei 18 bis 19°, wird nicht von ammoniakalischem Kupferchlorür gefällt, liefert mit Brom ein flüssiges *Dibromid*, welches weiter mit diesem ein *Tetrabromid* bei gewöhnlicher Temperatur bildet; dieses Tetrabromid ist eine farblose, bei -17° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Das oben erwähnte $\alpha_2\beta$ -Trichlorbutylphosphat bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose, bei 85,3 bis 85,4° schmelzende Nadeln und hat die Formel $(C_4H_6Cl_3O)_3PO$.

A. Béhal²⁾ hat *Isopropylacetylen* aus *Methylisopropylcarbonyl* dargestellt. Methylisopropylcarbonyl, $(CH_3)_2CH-CO-CH_3$, wurde aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl bereitet, indem das Chlorid tropfenweise in das durch Eis und Kochsalz gekühlte Zinkmethyl gebracht und das Reactionsproduct auf Eis gegossen wurde, wobei nur ein wenig Flüssigkeit aufschwamm, da das Keton in Wasser ziemlich löslich ist; durch fractionirte Destillation wurden aus 121 g Isobutyrylchlorid und 56 g Zinkmethyl 58 g Rohproduct erhalten; das rectificirte Product destillirte zwischen 90 und 100° (93 bis 96°). — Das *Methylisopropylcarbonyl* wurde mit Phosphorpentachlorid, welches sehr regelmässig einwirkte, in das *Chlorid* $(CH_3)_2CH-CCl_2-CH_3$ überführt; das Reactionsproduct wurde mit Eis behandelt und die aufschwimmende Flüssigkeit getrocknet und destillirt; aus 30 g Keton und 83 g PCl_5 ließen sich 46 g des Chlorids erhalten. Das rohe Chlorid (Gemisch von Mono- und Dichlorderivat) wurde mit 10 Vol. alkoholischem Kali im Rohrzehn Stunden auf 130 bis 140° erhitzt, das nach Acetylen riechende Product mit Wasser behandelt und die aufschwimmende Flüssigkeit getrocknet und destillirt, indem Alles, was bis 30°

¹⁾ Vgl. JB. f. 1886, 573. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 23.

übergang, aufgesammelt, das Destillat hiernach rectificirt und nur das unter 40° Destillirende aufbewahrt wurde. Der Siedepunkt der Verbindung schien gegen 30° zu liegen; dieselbe vereinigt sich mit ammoniakalischer Silberlösung; die dadurch gebildete weisse Substanz ist in Alkohol sehr löslich, in Wasser nicht ganz unlöslich; die siedende, alkoholische Lösung liefert beim Erkalten prismatische Nadeln; bei weiterem Erhitzen schwärzt sie sich und setzt einen Silberspiegel ab. Die Darstellungsweise und Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs charakterisirt diesen als *Iso-propylacetylen*, $(\text{CH}_3)_2\text{—CH—C}\equiv\text{CH}$; das isomere *Dimethylallylen*, $(\text{CH}_3)_2\text{=C=C=CH}_2$, entsteht nach Béal's Ansicht bei dieser Reaction nicht.

Derselbe¹⁾ hat die Umwandlung von *Oenanthylden*²⁾ und *Capryliden*³⁾ in *substituirte Acetylene* unter dem Einfluss von alkoholischem Kali untersucht. Faworsky hat früher⁴⁾ eine solche Umwandlung von *Propylacetylen* und *Aethylacetylen* nachgewiesen; das Oenanthylden wurde durch siebenstündige Behandlung von Oenanthylenchlorid mit trockenem Kalihydrat bei 140 bis 150° erhalten; nach Ausscheiden mit Wasser und Rectification wurde der unter 115° siedende Kohlenwasserstoff in die Kupferverbindung übergeführt und diese mit Salzsäure zersetzt; das Oenanthylden wird dann als eine bei 102° ($750,6$ mm) siedende Flüssigkeit von der Dichte $0,7508$ bei 0° erhalten. Nach 24 stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali im Oelbade auf 140 bis 150° zeigt das Reactionsproduct keine acetylenartige Eigenschaften, es siedet bei 112 bis 113° ($750,4$ mm), hat die Dichte $0,7632$ bei 0° , liefert keine Kupfer- und Silberverbindungen, verbindet sich aber mit Quecksilber und giebt bei der Hydratation mittelst Schwefelsäure ein Methylaceton; der erhaltene Körper verbindet sich auch mit Natriumdisulfit. — Das Umwandlungsproduct des Oenanthyldens ist demnach mit *Methylbutylacetylen*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$, und nicht mit Truchot's bei 103° siedendem Heptylen⁵⁾ aus Petroleum identisch. Durch Erhitzen von Chlor-

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 581. — ²⁾ JB. f. 1875, 244. — ³⁾ JB. f. 1866, 438. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 703. — ⁵⁾ Dissertation, Besançon 1868.

önanthylen mit überschüssigem, alkoholischem Kali, 70 Stunden im Rohre bis auf 140 bis 150°, wurde ein unter 115° destillirender Kohlenwasserstoff, welcher Kupfer- und Silberreagens nicht fällte, sondern mit weingeistigem Silbernitrat eine Silberverbindung lieferte, erhalten; über 115° destillirte ein Product, welches noch etwas Chlorderivat enthielt; da die Umwandlung des Chlorderivates demnach eine langsame ist, so kann man nicht erwarten, nach 70 Stunden den wahren Acetylenkohlenwasserstoff wieder zu finden. Das monochlorirte Capryliden lieferte nach 72 Stunden bei dieser Behandlung keinen Acetylenkohlenwasserstoff. — Das *Capryliden* der Acetylenreihe lieferte, bei der oben erwähnten Behandlung mit alkoholischem Kali, in 36 Stunden eine mit dem früher von Béhal aus Caprylen¹⁾ erhaltenen Kohlenwasserstoff identische Verbindung; in Betracht der leichten Umwandlung der wahren Acetylene regt sich die Frage an, ob das vom Caprylen sich ableitende *Capryliden* nicht ein wahres Acetylen sei und ob die beobachtete Verschiedenheit von dem Capryliden aus Caprylaldehyd nicht unter dem Einfluß der angewandten Reagentien hervorgerufen worden sei. Verschiedene Versuche wurden angestellt, um diese Frage zu beantworten; sie ergaben, daß die ausgesprochene Muthmaßung vielleicht richtig ist; weitere Versuche müssen indeß noch angestellt werden, um die Frage endgültig zu lösen.

Derselbe²⁾ hat über die *Umwandlung von Methylvalerylacetylen in Hexylacetylen* berichtet. Faworsky³⁾ hat neuerdings Methyläthylacetylen in Propylacetylen übergeführt; analog hat Béhal jetzt *Capryliden*, welches aus Bromcaprylen und trockenem Kali dargestellt, und dann mittelst alkoholischer Silbernitratlösung von ein wenig Acetylenkohlenwasserstoff befreit, sowie mit Wasser behandelt, getrocknet und destillirt war, mit Natrium im Rohre erwärmt. Im Wasserbade trat nur schwache Reaction ein; als es aber im Kochsalzbade, unter wiederholtem Schütteln, 36 Stunden erhitzt wurde, trat Reaction ein; nach dieser Zeit wurde das Rohr geöffnet, nach Verdünnen mit Benzol der Inhalt von dem

¹⁾ JB. f. 1887, 700 f. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 50, 629. — ³⁾ Dieser JB., S. 799.

überschüssigen Natrium abgesiebt, die Flüssigkeit filtrirt und der auf dem Filter gebliebene Niederschlag mit wenig Benzol gewaschen und sogleich bei 110° getrocknet; er lieferte mit Wasser eine alkalische Lösung, ein Kohlenwasserstoff wurde jedoch aus diesem Producte nicht isolirt. Die filtrirte Benzollösung lieferte dagegen nach Fractioniren eine zwischen 125 bis 135° destillirende Flüssigkeit, welche sogleich ammoniakalische Cuprochloridlösung fällte; der entstandene gelbe Niederschlag war ein *Kupfer-caprylidenür*. — Das Natrium hat demnach durch eine einfache „Contactreaction“ einen substituirten Acetylenkohlenwasserstoff in einen wahren Acetylenkohlenwasserstoff übergeführt.

Derselbe¹⁾ hat die Hydratation des *Methylamylacetylen* untersucht und ein neues Keton, *Aethylamylcarbonyl*, dargestellt. Bei der Hydratation von Capryliden (aus Caprylen) mittelst Schwefelsäure²⁾ hat Béhal die Vermuthung geäußert, daß sich außer *Methylhexylcarbonyl* noch *Aethylamylcarbonyl* bildete; es ist Ihm gelungen, diese Verbindung zu isoliren. Das Product der Hydratation von Methylamylacetylen wurde mit Natriumdisulfit vereinigt; nach Abpressen der gebildeten Verbindung ist die wässerige Flüssigkeit mit einer ölartigen Schicht bedeckt, welche nach Waschen, Trocknen und Destilliren die bei 164 bis 166° destillirende Verbindung $C_8H_{16}O$, *Aethylamylcarbonyl*, liefert. Dieser Körper verbindet sich nicht mit Disulfit, ist in Wasser unlöslich, besitzt einen durchdringenden Geruch und die Dichte $0,8502$ bei 0° ; daß diese Verbindung, neben dem Methylhexylcarbinol, entstehen kann, beweist, daß die am Acetylenkohlenstoff gebundene Alkylgruppe keinen Einfluß auf die von dem Schwefelsäurerest eingenommene Stellung ausübt, indem dieser sich beliebig mit der einen oder der anderen Alkylgruppe verbindet, während man bei den echten Acetylenen nie Aldehyd erhält, da der Schwefelsäurerest sich nicht neben dem Acetylenwasserstoff anlegen kann.

F. P. Venable³⁾ untersuchte die *Bromirung des Heptans*⁴⁾;

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 50, 359. — ²⁾ JB. f. 1887, 701. — ³⁾ Am. Chem. J. 10, 237. — ⁴⁾ Vgl. JB. f. 1880, 438, wo statt J. P., F. P. Venable zu lesen ist.

durch neue Versuche zeigt Er, daß weder durch Eintröpfeln von Brom in siedendes Heptan oder durch Einwirkung von dampfförmigem Brom auf weniger heißes Heptan, noch durch Schütteln von Brom mit kaltem Heptan das beschriebene secundäre Bromid allein entsteht; die erste Methode liefert wesentlich das secundäre Bromid; die zweite das secundäre nebst dem primären und die dritte hauptsächlich Verbindungen mit hohem Bromgehalt, wahrscheinlich verschiedene isomere Heptylenbromide. — Die Wirkung des Broms scheint somit der des Chlors ganz ähnlich zu sein.

Robt. G. Grissom¹⁾ untersuchte die Wirkung der *chlorigen Säure* auf *Heptylen*. Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus Heptan von *Pinus sabiniana* dargestellt, indem das Heptan erst bromirt und dann das secundäre Bromid mit Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur in 12 bis 15 Stunden behandelt wurde; um den Alkohol von dem Heptylen zu trennen, wurde darauf destillirt, indem das Ende des Condensationsrohres unter Wasser mündete, welches den Alkohol zurückhielt. Nach wiederholter Destillation siedete das Heptylen bei 98 bis 100°. Da die durch die Einwirkung der chlorigen Säure auf das Heptylen gewonnenen Producte nicht mit völliger Sicherheit festgestellt wurden, sei nur gesagt, daß Essigsäure, ein Chlorhydrin und eine chlorhaltige Verbindung nachzuweisen waren.

S. Przybytek²⁾ hat einen neuen Kohlenwasserstoff: *Disokrotyl* nebst Derivaten untersucht. Denselben, aus Isokrotylbromid durch Einwirkung von Natrium erhalten, schreibt Er die Structur $C(CH_3)_2=CH-CH=C(CH_3)_2$ zu. *Isokrotylbromid*, $(CH_3)_2C=CHBr$, Siedepunkt 91 bis 96° (754 mm), aus Isobutylen gewonnen, reagirt, wenn es zu mit Aether überschichtetem, metallischem Natrium gegossen wird, erst nach 15 bis 20 Minuten; die Einwirkung ist dann stürmisch, weshalb die Röhren, in welche das Gemisch gebracht wurde, vor dem Zuschmelzen durch kaltes Wasser gekühlt werden; nach dem Zuschmelzen wurden die Röhren bei Zimmertemperatur im Wasserbade stehen gelassen; nach fünf Tagen war der

¹⁾ Am. Chem. J. 10, 225. — ²⁾ Ber. (Ausz.) 1888, 709.

Inhalt gelb und hatte um $\frac{1}{3}$ seines Volums abgenommen; dann wurden die Röhren noch zehn Tage lang bei 30 bis 40° hingestellt, bis keine weitere Volumabnahme zu constatiren war; als sie geöffnet wurden, entwich eine bedeutende Gasmenge, hauptsächlich aus *Isobutylen* bestehend. Der Aether wurde nun verjagt und dann ein hauptsächlich zwischen 120 bis 150° destillirendes Reactionsproduct erhalten, während aufser unverändertem Natrium ein harziger Rückstand zurückblieb. Da das *Diisokrotyl* sich leicht polymerisirt, gelang es nicht, eine constant siedende Fraction zu erhalten; bei wiederholtem Destilliren erniedrigte die Siedetemperatur sich bedeutend, während der Kohlenwasserstoff nach dem Aufbewahren immer höher siedete; unmittelbar nach dem Destilliren bei 125 bis 130° lieferte der Kohlenwasserstoff beim Abkühlen zwischen 4 bis 5° schmelzende Krystalle; nach mehrmonatlichem Aufbewahren gab dieselbe Probe zwischen 12 und 22° schmelzende Krystalle. Das spec. Gewicht des zwischen 125 bis 130° siedenden Diisokrotyls ist 0,7726 bei 18°. Der Kohlenwasserstoff absorbirt begierig Sauerstoff an der Luft (1 ccm Diisokrotyl absorbirt in fünf Tagen 17,7 ccm Sauerstoff im Eudiometer über Quecksilber); mit Brom bildet er ein flüssiges *Tetrabromid*; mit unterchloriger Säure unter gleichzeitiger Addition von Sauerstoff die farblose, in Aether lösliche, flüssige Verbindung $C_8H_{14}(OH)OCl$, welche allmählich braun und dickig wird; durch Versetzen der ätherischen Lösung dieser Verbindung mit pulverförmigem Aetzkali geräth der Aether ins Sieden, und man erhält nach Filtriren und Destillation unter vermindertem Druck das *Diisokrotyldioxyd*, $C_8H_{14}O_2$, im unreinen Zustande. Durch Behandlung der zwischen 120 bis 150° (80 bis 100 mm Druck) destillirenden Fraction mit Wasser wird das krystallinische Hydrat dieses Dioxyds, d. h. der *Octylerythrit*, $C_8H_{14}(OH)_4$, erhalten, welcher in Wasser leicht löslich ist und aus der Lösung, nach Ausschütteln eines gleichzeitig entstandenen Oeles mit Aether, in langen, durchsichtigen Prismen über Schwefelsäure krystallisirt; diese verwittern an der Luft, indem ein unvollständiges *Anhydrid des Octylerythrits*, $C_8H_{12}O_3$, entsteht, welches ein weißes, bei 152 bis 154° schmelzendes Pulver ist. — Der erwähnte Octylerythrit entsteht auch,

wenn *Diisokrotylchlorhydrinoxyd* ($C_8H_{14}(OH)OCl$, siehe oben) mit Wasser und Bleioxyd im Rohre auf 100° erwärmt wird.

E. Sokolow¹⁾ untersuchte die aus dem *Methyldipropyl-* und *Aethyldipropylcarbinol* entstehenden *Kohlenwasserstoffe*, C_8H_{16} und C_9H_{18} . Bei der Darstellung von Methyldipropylcarbinol²⁾ aus Butyron mittelst Zink und Jodmethyl entsteht der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} ; dieser ist eine leicht bewegliche, bei $120,4^\circ$ (corr.) siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche das spec. Gewicht 0,73138 bei 20° und 0,72287 bei 30° besitzt, sowie in ätherischer Lösung mit Brom das Bromid, $C_8H_{16}Br_2$, liefert; da der Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Chromatlösung Propionsäure und Essigsäure liefert, ist seine Constitution durch die Formel $(C_3H_7, CH_3)C=CH(C_2H_5)$ angegeben. — Der *Kohlenwasserstoff* C_9H_{18} , welcher aus Aethyldipropylcarbinol³⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht, zeigt ähnliche Eigenschaften, siedet bei $139,5^\circ$ (corr.) unter 753,2 mm Druck und besitzt das spec. Gewicht 0,74333 bei 20° , sowie 0,73449 bis 30° ; es verbindet sich energisch mit Brom.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

A. Baeyer⁴⁾ berichtete in einer sehr ausführlichen Abhandlung über die *Constitution des Benzols*. — Zur Weiterführung der von Ihm früher⁵⁾ veröffentlichten Speculationen über die Natur des Kohlenstoffatoms ist die Feststellung der Constitution des Benzols vor allem nöthig. Um einen Einblick in die räumliche Lagerung der Atome und in die Natur der im Benzol waltenden chemischen Anziehungskräfte zu erhalten, muß man von den am besten bekannten Verbindungen — den gesättigten Gliedern der Fettreihe — ausgehen und schrittweise ihre Umwandlung in Benzolderivate verfolgen, oder umgekehrt alle

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 246 (Ausz.). — ²⁾ JB. f. 1886, 1217. — ³⁾ JB. f. 1886, 1216. — ⁴⁾ Ann. Chem. 245, 103 bis 185. — ⁵⁾ JB. f. 1886, 581

Zwischenproducte auf das Genaueste studiren, welche den Uebergang von Benzol zu den Fettkörpern vermitteln. Auf dem ersteren Wege gelang es, *Bernsteinsäureäther* in *Terephtalsäure* zu überführen, indem als Zwischenproducte *Succinylobernsteinsäureäther* und *Dioxytereptalsäureäther* [identisch mit Hermann's¹⁾ Chinondihydrodicarbonsäureäther] entstehen, und aus dem Studium der Beziehungen zwischen diesen vier Körpern ergab sich, dass das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist²⁾. Da es wegen des Vorhandenseins von Sauerstoffatomen nicht möglich war, in die Natur der Zwischenproducte tiefer einzudringen, schlug Baeyer den umgekehrten Weg ein und suchte durch Reduction der Terephtalsäure einfacher gebaute Hydrosäuren zu erhalten³⁾. — Die Unrichtigkeit der Prismenformel ist durch die Ueberführung von *Hexamethylen* im Benzol bewiesen, indem die *Succinylobernsteinsäure* sich in *Dioxytereptalsäureäther* überführen liefs, welcher Aether dieselben zwei Parastellungen wie die ursprüngliche Hexamethylenverbindung enthält⁴⁾; damit fällt auch die Möglichkeit der Bildung eines Hexahydrobenzols von anderer Constitution als der des Hexamethylens fort. — Durch Natriumamalgam läfst sich die *Terephtalsäure* successive in die Di-, Tetra- und Hexahydrosäure verwandeln, indem in der Kälte zwei, in der Wärme vier und nur sehr schwierig sechs Atome Wasserstoff addirt werden; die *Hexahydrosäure* entsteht besser durch Reduction des Hydrobromids der Tetrahydrosäure, verhält sich wie eine gesättigte Säure und tritt in zwei geometrisch isomeren Formen auf; sie ist als *Hexamethylen-p-dicarbonsäure* zu betrachten; auch ihre Substitutionsproducte verhalten sich wie gesättigte Verbindungen gegenüber Permanganat und Brom; es existiren zwei Monobromhexahydrosäuren, welche stellungsisomer sind; die erste entsteht durch Einwirkung von Brom in der Hitze auf die Hexahydrosäure, die zweite durch Addition von Bromwasserstoff zu der Tetrahydrosäure; beide Bromproducte liefern dieselbe *Tetrahydrosäure* bei der Behandlung mit alkoholischem

¹⁾ JB. f. 1882, 895; vgl. Baeyer, JB. f. 1890, 1393. — ²⁾ JB. f. 1886, 585. — ³⁾ JB. f. 1886, 581. — ⁴⁾ Vgl. Ladenburg, JB. f. 1887, 705.

Kali, welche Hydrosäure auch aus Terephthalsäure entsteht; daher muß dieser Säure die Formel $(\text{H. COOH})=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}-\text{CH}_2$ beigelegt werden, welche noch weiter discutirt werden kann. — Zur Nomenclatur der Verbindungen mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome und doppelten Bindungen schlägt Baeyer vor, die doppelten Bindungen mit dem großen griechischen Δ zu bezeichnen und nach den Kohlenstoffatomen zu

numeriren: $(\text{COOH})-\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{C}}(\text{COOH})-\overset{5}{\text{CH}_2}-\overset{6}{\text{CH}_2}$ ist z. B. $\Delta^{1,3}$ -Di-

hydroterephthalsäure, $(\text{COOH})-\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_2}(\text{COOH})-\overset{5}{\text{CH}}=\overset{6}{\text{CH}}$ ist $\Delta^{1,5}$ -Dihydroterephthalsäure u. s. w. — Die Tetrahydroterephthalsäure, welche durch directe Reduction der Terephthalsäure entsteht, enthält eine doppelte Bindung zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen; sie enthält keine Parabindung, was durch das Verhalten des Bromadditionsproductes bewiesen wird, indem dieses bei der Reduction wieder die Tetrahydrosäure liefert, ganz analog dem Verhalten der zweifach gebromten, gesättigten Fettsäuren, welche durch Addition von Brom entstehen und das Brom an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten; in dem Dibromid ist dann auch zwischen den genannten benachbarten Kohlenstoffatomen eine doppelte Bindung vorhanden. Auch auf anderen Wegen wird dasselbe von Ihm bewiesen. — Die durch directe Reduction der Terephthalsäure entstehende Tetrahydrosäure enthält die doppelte Bindung zwischen einem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatom und einem benachbarten, denn die durch Substitution erhaltene α -Monobromsäure liefert bei der Behandlung mit Alkalien eine Tetrahydrosäure, welche mit der durch Reduction der Terephthalsäure gewonnenen identisch ist; der Tetrahydrosäure kommt demnach die Bezeichnung „ Δ^1 -Tetrahydrosäure“ zu. — Da das Dibromid der erwähnten Δ^1 -Tetrahydrosäure beim Kochen mit Natron eine mit der durch Reduction gewonnenen identische Dihydrosäure liefert, und da es sich nachweisen läßt, daß diese zwei doppelte Bindungen enthält, sowie daß bei der Einwirkung von Brom auf den Aether des Dibromids ein Lactonäther entsteht, der mit

Eisessig und Zinkstaub die Aethersäure der Dihydrosäure liefert, so folgt für die Dihydrosäure die Formel „*Δ^{1,5}-Dihydrosäure*“,

$(\text{COOH})\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H}, \text{COOH})-\text{CH}=\text{CH}$; demnach entsteht durch directe Reduction der Terephtalsäure die *Δ^{1,5}-Dihydrotere-phtalsäure*. — Für die *Terephtalsäure* nimmt Baeyer eine Constitution an, welche durch keine der bisherigen Theorien erklärt wird; diese Säure ist im Gegensatz zu den genannten Hydro-säuren sehr beständig und kann daher keine doppelte Bindungen im gewöhnlichen Sinne enthalten; damit fallen die Formeln von Kekulé und Dewar¹⁾ sowie die Oscillationsformel von Kekulé²⁾ fort; auch Claus³⁾ Diagonalformel wird verworfen, da sie nicht mit der Constitution der Dihydrotere-phtalsäure in Einklang zu bringen ist, obgleich sie das Verhalten der Terephtalsäure befriedigend erklärt. Baeyer bemerkte ferner, daß Claus in einem unerklärlichen Irrthum befangen sei, wenn Er seiner Diagonalformel keine räumliche Bedeutung beilege (siehe unten). — Die von Kekulé⁴⁾ im Jahre 1865 gegebene Formel, welche später wegen des in derselben *dreiwertig* wirkenden Kohlenstoffs aufgegeben wurde, genügt dagegen allen Anforderungen; nimmt man an, daß die sechs Kohlenstoffatome sich in Folge der Anziehung der freien Valenzen so um die durch die Seiten des Sechseckes gebildete Axe drehen, daß ihre Richtung nach innen zu in die Ebene des Ringes fällt, so liegen diese sechs Angriffspunkte im Inneren des Ringes in völlig symmetrischer Lage, und können sich dort so gegenseitig paralysiren, daß sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen, d. h. der Kohlenstoff ist im Benzol drei-wertig; am einfachsten kann man sich mit der Vorstellung begnügen, daß ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, welcher je nach der Natur des Eingriffs bald das eine, bald das andere Gebilde in die Erscheinung treten läßt. Baeyer giebt auf Grund-lage der Kekulé'schen Formel ein Modell für das *Benzol*; in diesem Modell unterscheidet man in mechanischer Beziehung cen-

¹⁾ Edinburgh R. Soc. Proc. 24 (1867), 82. — ²⁾ JB. f. 1872, 7 f. —

³⁾ Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organ. Chemie, Freiburg 1867, S. 207; vgl. JB. f. 1875, 365; f. 1892, 407. —

⁴⁾ JB. f. 1865, 287.

trale Valenzen, welche die Atome dem Mittelpunkte zu nähern suchen, und peripherische Valenzen, welche entgegengesetzt wirken: diese Kräfte sind im Benzol selbst im Gleichgewicht; wird aber Wasserstoff aufgenommen, indem dieser sich mit zwei centralen Valenzen verbindet, dann äufsert sich die peripherische Spannkraft durch Erweiterung des Ringes und die vier übrigen Valenzen treten zu zwei doppelten Bindungen zusammen; daher zeigen die Di- und Tetrahydroterephthalsäure den Charakter ungesättigter Fettsäuren. — Baeyer bezeichnet seine neue Benzolformel als „centrische Formel“; der Grund, weshalb die centralen Valenzen passiv sind, läßt sich bei dem heutigen Zustande unserer Kenntnisse nicht angeben. — Die geometrische Isomerie der Hexahydroterephthalsäure läßt sich auf die Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome zurückführen; sie unterscheidet sich jedoch wesentlich von derjenigen geometrischen Isomerie, welche durch die Gegenwart zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome in offenen Ketten, z. B. in der Weinsäure, bedingt ist, indem bei der Hexahydroterephthalsäure die geometrische Isomerie verschwindet, wenn eine Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, wobei Hexahydrobenzoesäure entsteht, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. In der Hexahydroterephthalsäure ist die Asymmetrie der Kohlenstoffatome durch einander bedingt; Baeyer nennt diese Form der Asymmetrie, welche ringförmigen Gebilden eigenthümlich ist, „relative Asymmetrie“; die geometrische Isomerie der Hexahydroterephthalsäure entspricht ganz und gar derjenigen der Fumarsäure und der Maleinsäure, wie näher erörtert wird. Die „maleinoide“ Hexahydroterephthalsäure geht unter folgenden Bedingungen in die „fumaröide“ über: a) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°; b) durch eine jede Substitution, welche an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom vorgenommen wird, während chemische Veränderungen an einem anderen Kohlenstoffatom vor sich gehen können, ohne irgend welche, es sei denn sehr geringe Aenderung der geometrischen Form zu bewirken.

Die Wislicenus'sche Theorie¹⁾ ist auf den vorliegenden

¹⁾ JB. f. 1886, 35.

Fall nicht anwendbar, so lange die Ueberführung der Hexahydroterephthalsäure in Korksäure durch Reductionsmittel nicht nachgewiesen worden ist. Baeyer giebt für den vorliegenden Fall folgende Erklärung: Die Beständigkeit der Gruppierung der vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrischen Isomeren möglich macht, richtet sich nach der Temperatur; in der Wärme und bei chemischen Eingriffen am asymmetrischen Kohlenstoffatom tritt eine Aenderung der Gruppierung ein, wobei der Uebergang in die fumaröide Säure stattfindet. — Zur *Nomenclatur geometrisch isomerer Substanzen* schlägt Baeyer vor, solche Körper mit dem Zeichen Γ zu bezeichnen und durch einen beigefügten Index die Art der Isomerie auszudrücken; Verbindungen, welche absolut asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, werden mit \perp — bezeichnet, z. B. Γ^{++} -, Γ^{--} - oder Γ^{+-} -Weinsäure. — Für die relative Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen und gesättigten Ringen schlägt Er die Bezeichnung „cis“ und „trans“ vor, welche andeuten sollen, daß der eine Bestandtheil diesseits, der andere jenseits der Ebene des Ringes befindlich ist. Die fumaröide Säure wird $\Gamma^{\text{cis trans}}$ -Hexahydrosäure, die maleinöide Γ^{cis} -Hexahydrosäure bezeichnet; auch könnte man für „cis“ den spiritus lenis' und für „trans“ den spiritus asper' schreiben. — Baeyer beschreibt ferner die *Reductionsproducte der Terephthalsäure*; diese Säure selbst wurde im $\frac{1}{2}$ Großen aus *p*-Xylol erhalten, welches zunächst in *p*-Xylylenbromid, sodann in Xylylendiacetat überführt wurde; die letzte Verbindung wurde mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt und die Terephthalsäure aus der filtrirten Flüssigkeit durch allmählichen Zusatz von Säure ausgefällt. — *Terephthalsäure-Methyläther*, bereitet durch Erhitzen der fein gepulverten Terephthalsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid im Wasserbade und Eintragen der Lösung in überschüssigen Holzgeist, schied sich nach dem Erkalten aus. Er ist farb- und geruchlos, schmilzt bei 140°, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heißem etwas (1:300) löslich, in Holzgeist schwer, in Aethylalkohol leichter löslich. Die Krystallform ist rhombisch (Muth-

mann), $a : b : c = 0,84281 : 1 : 3,0826$. *Terephthalmethyläthersäure* wird aus dem Methyläther durch Verseifen mit alkoholischem Kali in der Kälte erhalten und scheidet sich beim Zusatz von Wasser amorph aus; sie ist in heißem Wasser löslich und aus diesem krystallisirbar; sie bildet feine, gegen 230° schmelzende Nadeln, sublimirt bei wenig höherer Temperatur und wird beim Erwärmen mit Alkalien sofort verseift; dieselbe Säure bildet sich bei der Behandlung des Esters mit 15 Thln. einer Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, Wasser und Eisessig im Wasserbade, bis sich Alles in Soda löst. — *1,5-Dihydroterephthalsäure* wird durch Reduction von Terephthalsäure (50 g), welche in einem Gemisch von 120 g Natronlauge (spec. Gewicht 1,22) und 400 g Wasser gelöst ist, mit dreiprocentigem Natriumamalgam (3,5 Kilo) erhalten. (Die frühere Angabe von Baeyer¹⁾, dass Terephthalsäure in der Kälte von Natriumamalgam nicht reducirt werde, beruht auf einem Irrthum.) Die erhaltene Dihydrosäure wird zur Reinigung in ihren Aether umgewandelt und daraus durch Verseifen mit wässerigem Kali rein gewonnen; das nicht gereinigte Product enthält *p-Toluylsäure*. — Die Dihydrosäure ist der Terephthalsäure vollkommen ähnlich und krystallisirt in feinen Nadeln. *Dihydroterephthalsäure-Methyläther* wird durch Lösen der fein gepulverten Dihydrosäure in 2 Mol. Phosphorpentachlorid und Eingießen der Lösung in überschüssigen Holzgeist erhalten; er krystallisirt in Blättchen oder Nadeln aus heißem Holzgeist oder Alkohol, löst sich leichter in Chloroform, Aether und Eisessig und krystallisirt am schönsten aus Essigäther. Er bildet monosymmetrische, dicke Tafeln nach dem Orthopinakoid, $a : b : c = 1,52 : 1 : 2,79$; $\beta = \text{ca. } 74^\circ$, mit dem Schmelzpunkt 130° ; seine alkoholische Lösung zeigt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali intensive Gelbfärbung und unterscheidet sich dabei von den anderen Estern dieser Gruppe²⁾. — *Dihydroterephthalmethyläthersäure* wird durch Verseifen der Methyläther erhalten; sie bildet feine, oder bei langsamem Erkalten breite Nadeln, Schmelzpunkt 225° , die bei stärkerer Wärme sublimiren; beim Erwärmen mit wässriger

¹⁾ JB. f. 1886, 581 f. — ²⁾ Vgl. Purdie's Reaction auf Malonsäureäther, JB. f. 1885, 1369.

Alkalien wird sie augenblicklich verseift. — Um offene oder ringförmig geschlossene, ungesättigte Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen gesättigten, sowie von den Carbonsäuren des Benzols und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden, empfiehlt Baeyer die Oxydationsfähigkeit der Substanz gegenüber Kaliumpermanganat in *Sodalösung* zu untersuchen; *Terephthalsäure* wird dadurch in der Kälte gar nicht, in der Wärme sehr langsam angegriffen; *Dihydro-* und *Tetrahydroterephthalsäure* werden in der Kälte momentan oxydirt; *Hexahydroterephthalsäure* wird in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich schnell angegriffen; die halogenhaltigen Säuren verhalten sich in derselben Weise. Diese Methode empfiehlt sich auch zur Trennung der genannten Säuren; sie hat allgemeine Gültigkeit und bietet, wie Baeyer's Versuche zeigen, ein ausgezeichnetes Mittel, um alle ungesättigten Säuren von gesättigten und von Benzolcarbonsäuren zu trennen; Ameisensäure, die ungesättigten Säuren, die ungesättigten Wasserstoffadditionsproducte der Benzolcarbonsäuren werden momentan oxydirt, während die gesättigten Säuren, mit Ausnahme von Ameisensäure, die Benzol- und Naphtalin-carbonsäuren etc. sich nicht momentan oxydiren; auch eine große Reihe anderer Körper wurden in dieser Richtung geprüft. — *Dihydrobromid der 1,5-Dihydroterephthalsäure*, $C_8H_{10}Br_2O_4$ (wahrscheinlich 2,6), wird durch Erhitzen des Aethers (3 g) mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (15 ccm) einen Tag lang auf 120° im Rohr, Versetzen mit Wasser, Lösen des gebildeten Niederschlages in Soda, Zerstörung der beigemischten Dihydro-säure mit Permanganat und Zusatz einer Säure erhalten, sowie durch Umwandlung in den Methyläther gereinigt, welcher wieder durch gesättigte Bromwasserstoffsäure bei 100 bis 120° verseift wird; die Verbindung bildet ein Krystallpulver; sie liefert mit Eisessig und Zinkstaub die Hexahydrosäure, mit alkoholischem Kali die Dihydrosäure, durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser wahrscheinlich *Dihydrobenzoësäure*.⁷⁷² Der *Methyläther* (Schmelzp. 166°) des erwähnten Dihydrobromids, $C_{10}H_{12}Br_2O_4$, krystallisirt aus Essig-äther monosymmetrisch, in dicken Tafeln nach der Basis $a : b : c = 1,5477 : 1 : 3,0027$; $\beta = 85^\circ 17'$. Die Bromatome sind hier viel

fester gebunden als in der Säure. Ein *Dibromid* des *Dihydroterephthalsäure-Methyläthers* liefs sich (aus dem Dihydroäther durch Lösen in Chloroform und Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform) nicht rein erhalten; mit concentrirter Schwefelsäure und Eisessig verseift, lieferte es die *Methyläthersäure des Dibromids der Dihydroterephthalsäure*, welche farblose Blättchen oder feine Nadeln bildet. Diese Methyläthersäure liefert durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäure wieder den obigen Aether. $C_{10}H_{12}Br_2O_4$ in schönen Krystallen, die wahrscheinlich asymmetrisch sind und bei 90° schmelzen. Das *Dibromid der Dihydroterephthalsäure* zeigt kleine Rhomboëder; es bildet sich nicht ganz glatt durch Verseifen des Aethers mit gesättigter Bromwasserstoffsäure. — *Tribromlactonäther der Hexahydroterephthalsäure*, $C_8H_8Br_3O_4$, aus dem Dibromid des Dihydroterephthalsäureäthers durch Uebergießen mit überschüssigem Brom erhalten, bildet farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 187 bis 188° schmelzen und in Aether schwer, in Holzgeist und Alkohol etwas leichter, in warmem Chloroform und Eisessig noch leichter löslich sind; seine Constitution wird durch die Formel $(O-CO)CBr-CHBr-CH-CH(COOCH_3)CH_2CHBr$ angegeben. — *A'-Tetrahydroterephthalsäure*, $C_8H_{10}O_4$ ¹⁾, durch Reduction der Dihydroterephthalsäure mit Natriumamalgam in der Wärme erhalten, krystallisirt aus Wasser, in gut ausgebildeten, kurzen, dicken Prismen, ist bei $16,5^\circ$ in 980 Thln., bei 100° in 120 Thln. Wasser löslich, schmilzt bei oberhalb 300° und sublimirt; die Krystalle sind asymmetrisch, tafelförmig nach (100); Winkel (100):(110) $82^\circ 56'$; (110):(010) $30^\circ 40'$; (100):(001) $89^\circ 33'$. Das *Calciumsalz* der Säure bildet spiefsige, schwer lösliche Krystalle; das *Silbersalz* ist ein weißer, amorpher Niederschlag. Der *Methyläther* zeigt caffeinähnliche, bei 39° schmelzende Nadeln, ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich und schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten; einmal schieden sich aus einer Ligroinlösung in der Winterkälte schöne Prismen ab; diese waren wahrscheinlich asymmetrisch,

¹⁾ JB. f. 1886, 583.

$A(010):(001) = 86^{\circ} 14'$, $B(100):(001) = 57^{\circ} 20'$, $C(010):(100) = 108^{\circ} 49'$; die Auslöschung ist der Längsrichtung parallel und die Axenebene steht senkrecht zur Verticalaxe. Das *Dibromid der Tetrahydrosäure*¹⁾, durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Bromirung des Productes erhalten, ist in Wasser schwer, in Aether leicht löslich; beim Kochen mit wässerigem Kali wird daraus Dihydrosäure, bei der Behandlung mit Eisessig *Tetrahydrosäure* gebildet; mit Silberoxyd und Wasser in der Wärme behandelt, liefert das Dibromid *Tetrabrombrenzcatechin*²⁾, $C_6H_2Br_4O_4$, außer schwerer löslicheren Säuren. — Das *Hydrobromid der Tetrahydroterephthalsäure*, $C_6H_{11}BrO_4$, aus der Tetrahydrosäure beim Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° und zuletzt auf 125° erhalten, sowie mit Permanganat gereinigt, scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung in würfelähnlichen Krystallkörnern ab, die in Aether viel leichter als in heissem Wasser löslich sind; mit alkoholischem Kali liefert es die Tetrahydrosäure, mit Eisessig und Zinkstaub die Hexahydrosäure; mit Silberoxyd und Wasser werden daraus unter Anderem wahrscheinlich *Tetrahydrobenzoësäure* und eine Oxyssäure gebildet. Der *Methyläther des Hydrobromids*, aus der Säure durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäure erhalten, ist in Aether und Ligroin ziemlich schwer löslich; er krystallisirt sehr leicht und zwar monosymmetrisch, $a:b:c = 2,9050:1:1,3694$, vom Schmelzpunkt 94 bis 95° . Mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, liefert er den Aether der fumaroiden Hexahydroterephthalsäure. — In der Mutterlauge von dem oben erwähnten Hydrobromid bleibt ein *geometrisch isomeres Hydrobromid*, welches durch theilweise Neutralisation mit Soda. Sättigung mit Kochsalz und Ausschütteln mit Aether, sowie Verdunsten des letzteren als eine syrupöse, später krystallinische Masse erhalten wird. Von solchen β -Monobromsäuren sind vier geometrisch isomere Formen möglich, von denen sich zwei von der fumaroiden und zwei von den maleinoiden Hexahydrosäuren ableiten; die vorliegende Säure leitet sich von der maleinoiden Hydrosäure ab, indem sie mit Eisessig und Zink-

¹⁾ JB. f. 1886, 583. — ²⁾ Vgl. Stenhouse, JB. f. 1874, 468.

staub fast nur cis-Hexahydrosäure liefert. — Die [*fumaroide*] *Hexahydroterephthalsäure*, aus der Tetrahydrosäure durch Reduction mit Natriumamalgam oder besser mit Jodwasserstoffsäure ¹⁾ dargestellt, oder im Grossen aus dem Hydrobromid der Tetrahydroterephthalsäure durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub erhalten, ist in 75 Thln. siedendem und in 1162 Thln. kaltem (16,5°) Wasser löslich; in Alkohol und Aceton ist sie leicht, in Aether ziemlich schwer löslich; aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt sie in salmiskähnlich gruppirten Prismen; sie sublimirt beim Erhitzen ähnlich wie Fumarsäure und schmilzt erst gegen 300°; die *Alkalisalze* sind leicht löslich, ebenso das *Barytsalz*; das *Kalksalz* ist schwerer löslich; die *Kupfer-*, *Blei-* und *Silbersalze* sind sehr schwer lösliche Niederschläge. Der *Hexahydroterephthalsäure-Dimethyläther*, $C_6H_{10}(CO_2CH_3)_2$, aus der Säure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Productes in Holzgeist erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser, in dem er löslich ist (1:200), in gestreiften, bis 6 cm langen Prismen; aus Aether krystallisirt er in asymmetrischen Tafeln oder Prismen, welche von drei Flächenpaaren (den Pinakoiden) begrenzt sind; $\alpha = 81^\circ 24'$; $\beta = 126^\circ 25'$; $\gamma = 77^\circ 10'$. — *Cis-Hexahydroterephthalsäure* (maleinoide Säure), $C_6H_4O_4$, wird am leichtesten aus dem oben erwähnten, leicht löslichen Hydrobromid durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub erhalten und krystallisirt aus Chloroform in blumenkohlähnlichen Formen; sie ist in heissem Wasser äusserst leicht, in kaltem schwerer löslich, doch viel leichter als die fumaroide Form: aus der heissen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in Blättchen. In Aether, Chloroform und Alkohol ist sie leicht löslich; die Salze sind leichter löslich und schwerer krystallisirbar als die der fumaroiden Form, auch der *Methyläther* konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Die cis-Hexahydrosäure repräsentirt die labilere Form, indem sie bei dreistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die gewöhnliche überführt werden kann ²⁾; sie schmilzt bei 161

¹⁾ JB. f. 1886, 583. — ²⁾ Vgl. Baeyer, Hexahydromellithsäure, JB. f. 1870, 701.

bis 162° und bildet kein inneres Anhydrid. — Von der Hexahydroterephthalsäure, welche sich gegenüber Brom wie eine gesättigte Säure der fetten Reihe verhält, werden Bromsubstitutionsproducte erhalten, indem die Säure mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt wird, und das so erhaltene Gemisch mit der berechneten Menge Brom auf 150° erhitzt wird; die Säurechloride werden dann mit Wasser behandelt, wobei Phosphoroxychlorid in Lösung geht, und die nicht gelösten Säurechloride darauf mit wenig Wasser im Wasserbade erhitzt, wobei man zuletzt zwei isomere Säuren erhält, von denen die eine selbst in heissem Wasser so gut wie unlöslich ist, während die andere sich löst und beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisirt. Die ungelöst gebliebene Masse liefert nach dem Auskochen mit Wasser, Lösen in Sodälösung und Fällen der Lösung mit einer Säure (1,4)-Dibromhexahydroterephthalsäure als körnig krystallinischen Niederschlag; die Säure ist in Wasser beinahe unlöslich, in Aether und Alkohol löslich und liefert mit Zinkstaub und Essigsäure beide Hexahydrosäuren, mit alkoholischem Kali die $\Delta^{1,3}$ -Dihydrosäure (siehe unten). Der Dimethyläther der (1,4)-Dibromhexahydrosäure bildet ziemlich grofse, stark lichtbrechende, monosymmetrische Prismen; $a : b : c = 2,2742 : 1 : 0,89288$; $\beta = 87^{\circ} 54'$; vorherrschend sind $\infty P\infty$ und ∞P ; außerdem tritt OP , $-P$ und selten $-P\infty$ und $\infty P6$ auf. Die Krystalle sind stark lichtbrechend und ganz schwach doppeltbrechend; die Aetherelasticität verändert sich stark in der Richtung der Verticalaxe. — Die heifse alkoholische Lösung der Säure liefert beim tropfenweisen Zusatz von alkoholischem Kali ein schön krystallisirendes Kalisalz einer in Wasser sehr leicht löslichen Säure, wahrscheinlich einer *Dioxyssäure*, deren Kalksalz in Essigsäure schwer löslich ist und deren wässrige Lösung sich mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung gelb färbt. — (1,4)-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure ist, wie oben erwähnt, in Wasser löslich und wird in feinen Nadeln erhalten; Gegenwart von Salzen vermindert ihre Löslichkeit bedeutend; sie ist sehr leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich, aus wässriger Lösung läfst sie sich durch Kochsalz ausfällen. Mit alkoholischem Kali liefert sie die $\Delta^{1,3}$ -Dihydrosäure,

mit alkoholischem Kali ein Gemenge der beiden Hexahydrosäuren. Ihr *Dimethyläther*, auf gewöhnliche Weise erhalten, bildet, aus Lignoïn umkrystallisirt, feine Nadeln, die bei 68° schmelzen und sich in Alkohol und Aether leicht, in Lignoïn etwas schwieriger lösen. Das *Anilid* der (1,4)-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure wurde aus der Lösung des Chlorids in Lignoïn durch Zusatz einer ätherischen Anilininlösung ausgeschieden und von beigemischtem Anilinchlorhydrat durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisation aus heissem Eisessig gereinigt; es bildet dann lange Prismen; spritzt man die heisse Eisessiglösung mit Wasser aus, so erhält man schöne, dem octaëdrischen Schwefel ähnliche Krystalle, wie jene vom Schmelzpunkt 200° (unter Zersetzung). Sämmtliche analog dargestellte *Anilide* der *Terephthalsäure*, der *Hydrosäuren*, des *Tetrahydrobromids* und der (1,4)-*Dibromhexahydrosäure* sind schwer lösliche, in kleinen Nadeln krystallisirende Substanzen, das *Anilid* der (1)-Monobrom-cis-hexahydrosäure steht in seinem Verhalten in der Mitte. (1)-*Monobromhexahydroterephthalsäure*, über deren Darstellung und Reinigung genaue und weitläufige Vorschriften gegeben werden, krystallisirt monosymmetrisch; $a : b : c = 0,34742 : 1 : 0,46944$; $\beta = 82^{\circ} 50'$, $0P$, $+P\infty$, $+P$, $\infty P\infty$, und manchmal $-P$, $P\infty$ und $\frac{1}{2}P\infty$. Der Schmelzpunkt liegt bei 70 bis 71°. Sie liefert beim Kochen mit Natronlauge dieselbe Tetrahydrosäure wie die (2)-Monobromsäure. — (1)-*Monobrom-cis-hexahydroterephthalsäure*, aus der Hexahydrosäure (1 Mol.) durch Erhitzen mit Brom (2 Atome) im Rohr erhalten scheidet sich aus der wässerigen Lösung sehr langsam ab. Sie bildet kurze, spießförmige Krystalle und schmilzt gegen 205°; sie kann nicht völlig gereinigt werden, da der Methyläther nicht krystallisirt; das *Anilid* ist in heissem Eisessig ziemlich löslich, krystallisirt aber nur in haarfeinen Nadeln aus. Aus alkalischer Lösung scheidet die Säure sich nur im höchst concentrirten Zustande beim Zusatz einer Säure aus, während die fumaroide Form leicht ausgeschieden wurde; aus wässriger Lösung wird die maleinoide Säure durch Kochsalz in zugespitzten Blättchen gefällt, während die fumaroide sich dabei in Prismen abscheidet. — Schließlich zeigte Baeyer, daß das Brom bei der Addition

von Bromwasserstoff zu Tetrahydrosäure an eine andere Stelle tritt als bei der Substitution, indem die durch Bromirung des Hydrobromids der Tetrahydrosäure entstandene *Dibromhexahydrosäure* ganz andere Eigenschaften besitzt, als irgend eines der durch Substitution aus der Hexahydrosäure gewonnenen Producte. Es entsteht nur ein *Dibromid der Tetrahydrosäure*, während der Theorie nach zwei verschiedene Stellungsisomere möglich sind. — In einer Nachschrift brachte Baeyer eine Erwiderung gegen Geuther's Kritik ¹⁾ von Baeyer's Ansichten über die Natur der Acetessigäther, Succinylobernsteinsäure und Chinhydrodicarbonsäure; Er schließt sich an Claisen's ²⁾ Anschauungen an, welcher Letztere die Synthese des Benzoylessigäthers bewerkstelligt hat. Ueber die Constitution des *Succinylobernsteinsäureäthers* setzt Er Seine jetzigen Anschauungen aus einander. Dieser Ester, das Dioxyderivat der Dihydroterephthalsäure, gehört zu der Classe von Verbindungen, in welchen ein Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befindlich ist; derartige Körper verhalten sich bald als Keto-, bald als Oxyverbindungen; ob der genannte Ester, sowie seine Ammonverbindung im freien Zustande die eine oder die andere Form besitzt, wird noch dahingestellt. Für den Uebergang des Succinylobernsteinsäureäthers in Dioxyterephthalsäureäther giebt Baeyer die Formeln $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2$, Succinylobernsteinsäureäther, $(\text{Br}, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}-\text{CBr}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2$, Dibromid, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}$, Dioxyterephthalsäureäther ³⁾.

Ad. Claus ⁴⁾ machte, indem Er die vorstehend erwähnten Ansichten Baeyer's kritisirte, Bemerkungen über die *Constitution des Benzols* und die *centrale Bindung* der aromatischen Kohlenstoffkerne. Was man sich als wesentliche, maßgebende Grundlage

¹⁾ Dieser JB.: Acetessigsäure. — ²⁾ JB. f. 1887, 2050. — ³⁾ Vgl. Hantsch und Hermann, JB. f. 1887, 1899; Hermann, JB. f. 1886, 1394. — ⁴⁾ J. pr. Chem. [2] 37, 455.

der Baeyer'schen „centrischen Formel“ vorzustellen hat, ist ihm nicht klar; Er zeigt, daß Baeyer's Ansicht, daß die vierten freien Valenzen der Kohlenwasserstoffatome im Benzolring „sich gegenseitig paralisieren“, ganz dasselbe als ein gegenseitiger Austausch ihrer Anziehung, d. h. ein Binden der Valenzen ist, und daß sein Ausdruck „Passivität der ungebundenen Valenzen“ damit in Widerspruch steht; die Ansicht v. Baeyer's ist mit Claus' Diagonalformel¹⁾ mit dem Begriff der centralen Bindung, trotz seiner gegenheiligen Versicherung, identisch, wie Baeyer's Anschauung von den mechanischen Beziehungen im Benzol auch beweist. Claus zeigt weiter, daß die von ihm aufgestellte Diagonalformel mit dem für sie abgeleiteten Begriff der centralen Bindungen in jeder Hinsicht Alles leistet, was man nach unseren gegenwärtigen chemischen Kenntnissen zur Erklärung der Eigenschaften des Benzols und seiner Derivate von einer Constitutionsformel verlangen kann, indem sie auch die Entstehung von solchen Additionsproducten, die sich durch Anlagerung von zwei einwerthigen Atomen oder Atomgruppen in Ortho-, Meta- oder Parastellung befinden, genügend erklärt. — Durch die in der Diagonalformel angegebene centrale Bindung stehen alle sechs Kohlenstoffatome des Benzolkernes in einer gemeinschaftlichen Verbindung mit einander, je ein Kohlenstoffatom des Kernes ist durch Aufwendung einer Valenz zugleich mit allen fünf andern Kohlenstoffatomen in directe chemische Verbindung getreten, indem die sechs Valenzen in einem Punkt ihre gemeinschaftliche Ausgleichung finden. — Claus erläutert die ortho- und paraständigen Additionen mit Hülfe der Diagonalformel; werden zwei monovalente Atomgruppen in der Orthostellung addirt, so combiniren sich die gebliebenen vier centralen Bindungen zu zwei gewöhnlichen, d. h. nur zwischen je zwei Kohlenstoffatomen bestehenden Bindungen, indem entweder zwei doppelte periphere Bindungen oder eine doppelte und eine diagonale Bindung entstehen; findet die Addition in der Parastellung statt, so wird in dem Rest der centralen Bindung das Gleichgewicht nicht gestört; es bleiben

¹⁾ JB. f. 1875, 365, vgl. S. 817.

noch zwei diagonale Bindungen; durch diese Annahme wird auch die *Constitution des Chinons* völlig erklärt; dieser Körper ist kein wirklich aromatischer, obschon er den aromatischen Verbindungen sehr nahe steht, die Formel mit nur vierwerthiger centraler Bindung charakterisirt diese Stellung des Chinons in genügender Weise. Weiter urgirt Claus, daß Seine Diagonalformel kein Gegensatz gegen Kekulé's Benzolformel, sondern eine Verallgemeinerung derselben sei, und schließt die Abhandlung mit der Bemerkung, daß Baeyer irrtümlich Ihn die Ansicht beigelegt habe, daß die Diagonalformel keine räumliche Bedeutung habe; vielmehr ist Er der Ansicht, daß man überhaupt nicht eine gegenseitige Beziehung mehrerer Atome sich denken kann, ohne denselben eine räumliche Beziehung zu vindiciren.

A. Ladenburg¹⁾ bemerkt, durch Baeyer's oben erwähnte Ansichten über die *Constitution des Benzols* veranlaßt, daß Er es für unrichtig hält, wenn Baeyer glaubt, sich an Kekulé anzulehnen, und citirt Aeußerungen von Kekulé, welche zeigen, daß dieser Chemiker nicht von ähnlichen Anschauungen ausgegangen ist. Auch zeigt Ladenburg, daß Baeyer's Vorstellung mit der sogenannten Diagonalformel für Benzol zusammenfällt (vgl. Claus, oben), und daß diese Formel nicht mit der Thatsache von drei isomeren Substitutionsproducten des Benzols in Einklang steht; Baeyer's Ansicht über die weitere Entfernung des Parakohlenstoffs widerlegt nicht Ladenburg's Einwand gegen die Diagonalformel, denn es wird allgemein angenommen, daß die Kräfte, mit welchen ein Kohlenstoffatom verschiedene, aber chemisch identische Atome anzieht, unter einander gleich sind; in der Diagonalformel ist demnach die von einem Kohlenstoffatom auf drei andere Kohlenstoffatome ausgeübte Kraft einander gleich und unter dem Einfluß dieser gleichen Kräfte stellt sich der Gleichgewichtszustand her, welcher durch die Benzolformel angedeutet wird. So lange wir an der Gleichwerthigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen festhalten, vermag die Diagonalformel demnach nur zwei und nicht drei isomere

¹⁾ Ann. Chem. 246, 382.

Disubstitutionsderivate zu erklären; Baeyer's Annahme erfordert daher wesentliche Aenderungen der Grundlagen der Valenztheorie. Ladenburg behauptet fortwährend, daß nach der geltenden Valenztheorie nur zwei Benzolformeln existiren: Kekulé's Formel und die Prismenformel, obwohl diese nicht alle That-sachen in gleich einfacher Weise zu erklären im Stande sind. In zwei Anmerkungen zu dieser Abhandlung macht Ladenburg und v. Baeyer darauf aufmerksam, daß Lothar Meyer in „Die modernen Theorien der Chemie“, 5. Aufl., S. 288, die Benzolformel in einer mit v. Baeyer's Formel übereinstimmenden Form an-giebt; doch glaubt Baeyer, daß L. Meyer diesem Schema keine räumliche Bedeutung beilegt.

Lothar Meyer ¹⁾ machte, durch vorstehende Untersuchungen veranlaßt, eine geschichtliche Bemerkung, indem Er durch Citate des erwähnten Werkes zeigt, daß Seine dort erörterte Vorstellung von den ungesättigten Affinitäten nicht weit von derjenigen Baeyer's abweicht. L. Meyer vermuthet, daß gleich Ihm wohl noch andere Chemiker durch Kekulé's Hypothese zu ähnlichen Betrachtungen angeregt sein möchten, ohne Anlaß zu finden, Ihre Ansichten zu veröffentlichen, und daß es daher mißlich sei, diese als Eigenthum einzelner zu betrachten; schließlic stellt Er die Frage, ob wir nicht Gefahr laufen, auf die räumlichen Vor-stellungen jetzt zu großen Werth zu legen; der Benzolring und das unsymmetrische Kohlenstoffatom dürfen als sicher gestellte Erfahrungen behandelt werden (? F.), die Form aber, in welcher wir diese zum Ausdruck bringen, wird der Wirklichkeit kaum so ähnlich sein wie eine Kohlezeichnung auf rauher Wand einer sonnigen Landschaft.

J. E. Marsh ²⁾ besprach van't Hoff's *Hypothese* ³⁾ und die *Constitution des Benzols*; indem Er die Bedingungen, unter wel-chen geometrische Isomerie mit optischem Drehungsvermögen vereint ist, zu erörtern sucht, nennt Er jedes Kohlenstoffatom in der Formel einer Verbindung „asymmetrisch“, dessen Ver-tauschung mit seinem Spiegelbilde die Formel einer anderen

¹⁾ Ann. Chem. 247, 251. — ²⁾ Phil. Mag. [5] 26, 409. — ³⁾ J.B.C. 1875, 2.

Verbindung giebt; wird durch diese Vertauschung zugleich die gesammte Formel des Körpers in ihr Spiegelbild verkehrt, so ist optische Isomerie vorhanden; wenn dies nicht der Fall ist, dann sind die Verbindungen geometrisch isomer; sie sind daher nicht mit Nothwendigkeit optisch verschieden, und dies ist gar nicht der Fall, wenn die Formel der geometrisch isomeren Verbindungen in Bild und Spiegelbild identisch sind. — Was die Constitution des Benzols anbelangt, so vertrat Er Baeyer's oben angeführte Ansichten und zeigt, wie diese mit Hülfe des Kohlenstofftetraäders veranschaulicht werden können; doch bleibt es dabei unerklärlich, warum die nach der Theorie zu erwartenden geometrischen Isomere des Benzols nicht existiren. Marsh ist der Ansicht, daß das Naphtalin und überhaupt solche Verbindungen, die mehrere sechsgliedrige Kohlenstoffringe enthalten, eher zu den Fettkörpern als zu den Benzolderivaten gehören, ebenso wie nach v. Baeyer's Ansicht die Hydroterephtalsäuren oder das Chinon. Erst wenn einer der Kohlenstoffringe durch chemische Wirkungen, wie Oxydation und anderes, angegriffen wird, entstehen Benzolderivate; mit dieser Auffassung stimmen auch nach Marsh die Eigenschaften des Naphtalins überein.

F. Herrmann¹⁾ besprach die *räumliche Configuration des Benzolmoleküls*; trotz den bisher gemachten Versuchen besitzen wir noch keine räumliche Configuration des Benzols, welche allen Anforderungen entspricht; um eine solche zu geben, muß jede Voraussetzung über die Natur des Kohlenstoffatoms ausgeschlossen werden, und einfache geometrische Betrachtungen maßgebend sein; auf Grundlage dieses Princips ist Er zu verschiedenen Orientirungsfiguren für einige typische Kohlenwasserstoffe gelangt, so z. B. ergiebt sich für das *Hexamethylen* das reguläre Hexaëder als Orientirungsfigur, wobei die Kohlenstoffatome in die Schwerpunkte der sechs Flächen, die Wasserstoffatome in die Mittelpunkte der 12 Kanten verlegt werden; die im Hexamethylen völlig gleichwerthigen 12 Wasserstoffatome lassen sich für die weiteren Folgerungen in zwei sechszählige Systeme trennen, indem

¹⁾ Ber. 1888. 1949.

je zwei auf einer Hexaëderfläche einander gegenüber liegende Wasserstoffatome stets verschiedenen Systemen zugezählt werden; je nachdem zwei von diesen Wasserstoffatomen in Parastellung, d. h. in möglichst großer Entfernung von einander, durch Carboxyl ersetzt werden, entsteht die *fumaröide* oder *maleinöide* Modification der *Hexahydroterephthalsäure* (vgl. v. Baeyer, oben, S. 819). Was v. Baeyer's geometrische Configuration der Säuremoleküle anlangt, so macht Herrmann geltend, daß derjenige Theil von Baeyer's Erörterungen, welcher die Analogie zwischen den beiden isomeren Modificationen der Hexahydroterephthalsäure einerseits und der Fumar- und Maleinsäure andererseits betrifft, schon früher von van't Hoff bestimmt und klar ausgesprochen worden ist ¹⁾. — Wenn eines der drei sechszähligen Systeme im Hexamethylen in Wegfall kommt, so entsteht die Configuration des Benzolmoleküls; die näheren Entwicklungen der Ansichten Hermann's ist jedoch nur mit Beihülfe der in der Originalabhandlung gegebenen Figuren zu verdeutlichen, weshalb auf diese hingewiesen werden muß.

H. Sachse ²⁾ hat gleichfalls Seine Ansichten über die *Configuration des Benzolmoleküls* entwickelt. Für die von ihm aufgestellte Configuration liegen als Voraussetzungen die Hypothesen von van't Hoff und Wislicenus zu Grunde; jene Hypothesen führen aber, wie Lossen ³⁾ schon hervorgehoben hat, nothwendigerweise zu bestimmten Annahmen über die Gestalt der Atome ⁴⁾. Sachse geht dann von der Annahme aus, daß ein Kohlenstoffatom als Tetraëder betrachtet werden kann, nach dessen Ecken die Affinitätskräfte gerichtet sind; die Ecken werden als Affinitätspunkte bezeichnet und wenn ein solches zwei Kohlenstoffatomen gemeinsam ist, findet Bindung statt. Die von Sachse angenommene Gestalt des Benzolmoleküls läßt sich am besten durch ein Modell wiedergeben; ein solches erhält man, wenn man von einem Octaëdermodell (aus Carton) zwei

¹⁾ van't Hoff, „la chimie dans l'espace, Cap. 4^{re}. — ²⁾ Ber. 1888, 253.
— ³⁾ JB. f. 1887, 4. — ⁴⁾ Vgl. Wislicenus, dieser JB., S. 57, Ber. 1888, 521.

parallel liegende Dreiecke entfernt und auf jedem der sechs übrigen Dreiecke ein reguläres Tetraëder so befestigt, daß die ersteren die Grundflächen der aufsitzenden Tetraëder bilden; die sechs Tetraëder stellen die sechs Kohlenstoffatome vor; an den freien Ecken hat man sich die Wasserstoffatome haftend zu denken. Die Verbindungslinie der Mittelpunkte jener beiden freigebliebenen Grenzflächen des octaëdrischen Hohlraumes wird als „Axe“ dieses ganzen Körpers bezeichnet. Mit Hülfe dieses Modells wird die Synthese des Benzols aus Acetylen verständlich gemacht; auch wird gezeigt, wie das Modell für *Naphtalin*, *Pyren* etc. erweitert werden kann; im Uebrigen ist auf die Originalabhandlung zu verweisen. Anstatt „einfache“ und „doppelte“ Bindung werden die Begriffe „Ecken-“ und „Kantenbindung“ eingeführt. Wenn ein Kohlenstoffatom durch benachbarte Kanten an andere gebunden ist, tritt „*abnorme Kantenbindung*“ ein. Sachse äußert übrigens, daß die von v. Baeyer (siehe oben) vorgeführten Ansichten mit den allgemein geltenden, die Kräfte betreffenden Vorstellungen schwer vereinbar sein dürften.

Br. Lachowitz¹⁾ hat die *Constanten des Benzols* bestimmt; die früheren Angaben verschiedener Forscher stimmten unter sich nicht überein, wahrscheinlich weil die Verunreinigung des Benzols mit Luft nicht genügend berücksichtigt worden ist. Daß Benzol bedeutende Luftmengen einschließt, läßt sich einfach in einem Probirröhrchen beobachten, wenn Benzol von ca. 30° rasch unter 0° abgekühlt wird; die Erscheinung ist ganz dem Sieden des Benzols ähnlich. — Zu Seinen Versuchen hat Lachowitz thiophenfreies, reines Handelsbenzol angewandt, welches nach dem Gefrieren bei 0° gut ausgeprefst und mit metallischem Natrium getrocknet war, wobei es sich als rein und luftfrei erwies. Die *Siedetemperatur des Benzols* wurde zu 80,09° (corr.) bei 752 mm, und 80,39° bei 760 mm gefunden; die *Erstarrungstemperatur*, durch Ueberkaltung bestimmt, war (bei den Ueberkaltungstemperaturen + 4,00°, 3,20° und 0,40°) resp. 5,42°, 5,42° und 5,41°. — Mit Luft verunreinigtes Benzol konnte in einem Gefäße, wo die Bewegung der Theilchen

¹⁾ Ber. 1888, 2206.

ausgeschlossen war, bis $-4,2^{\circ}$ im flüssigen Zustande erhalten werden, während luftfreies Benzol unter diesen Bedingungen nicht unter -13° , bisweilen nicht unter -15° flüssig zu erhalten war. Die *Dichte des Benzols* wurde mit dem Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer zu 0,87270 bei $24,27^{\circ}$ (auf 4° und leeren Raum reducirt) gefunden. — Der *Ausdehnungscoefficient* wurde in einem näher beschriebenen *Dilatometer* bestimmt und in einer Tabelle für die Temperaturen von 5 bis 80° angegeben. Für den mittleren Ausdehnungscoefficienten α werden bei den Temperaturen t° folgende Werthe verzeichnet:

t°	α	t°	α
5 bis 6	0,0012185	40 bis 45	0,0012749
6 „ 10	11319	45 „ 50	13428
10 „ 15	11561	50 „ 55	13599
15 „ 20	11634	55 „ 60	12417
20 „ 25	12097	60 „ 65	13433
25 „ 30	12371	65 „ 70	13455
30 „ 35	12384	70 „ 75	13169
35 „ 40	12512	75 „ 80	13429

Außerdem sind in der Tabelle die aus α berechneten *Volumina* mit den von Kopp für 5° angegebenen Volumen als Ausgangspunkt angeführt; ebenso die *Dichte*, welche aus der bei $24,27^{\circ}$ gefundenen auf 4° und den leeren Raum reducirten berechnet wurde, sowohl als die *specifischen* und *molekularen Volumina*.

C. Friedel und J. M. Crafts¹⁾ theilten eine neue *allgemeine Methode der Synthese aromatischer Körper* mit; Sie gaben eine sehr ausführliche, zusammenfassende Darstellung der von Ihnen bewirkten Synthesen mittelst Aluminiumchlorid, über welche früher²⁾ berichtet worden ist. Während die von Denselben früher angegebene Reaction von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe auf Alkyl-, Säure- oder andere Chloride sich durch

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 14, 433. — ²⁾ JB. f. 1877, 320, 625; vgl. auch JB. f. 1885, 673 f.; f. 1887, 729.

die Gleichung $C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl$ wiedergeben liefs, und das Aluminiumchlorid hier durch seine blofse Gegenwart wirksam war, läfst die jetzt besprochene Reaction sich durch die Gleichung $C_6H_6 + O + Al_2Cl_6 = C_6H_5O-Al_2Cl_5 + HCl$ ausdrücken. Die Verbindung $C_6H_5OAl_2Cl_5$ (s. u.) wird danach durch Wasser zersetzt, indem C_6H_5OH gebildet wird; einfacher läfst sich demnach das Resultat so ausdrücken: $C_6H_6 + O = C_6H_5OH$. In diese Reaction tritt das Aluminiumchlorid direct ein und mufs demnach in Mengen angewandt werden, die der Menge des darzustellenden Körpers entspricht. Die Reaction wird angewandt, um gewisse einfache Körper, Radicale oder Säureanhydride, mit Benzol oder seinen Homologen zu verbinden. Die Anwendungen der Reaction sind früher besprochen, z. B. für die Verbindung von Benzol mit Sauerstoff oder Schwefel zu *Phenol* oder *Phenylmercaptan*, *Phenylsulfid* und *Diphenylendisulfid*¹⁾; die Verbindung ferner von Benzol mit Kohlensäureanhydrid zu *Benzoesäure* oder mit schwefliger Säure zu *Benzolsulfinsäure*²⁾, die Bildung von *o-Benzoylbenzoesäure* aus *Phtalsäureanhydrid* und Benzol³⁾, ebenfalls von *p-Toluylo-benzoesäure* aus demselben Anhydrid und *Toluol*, sowie von *o-Duroylbenzoesäure* aus *Phtalsäureanhydrid* und *Durool*⁴⁾ nebst vielen anderen Reactionen, die ebenfalls früher besprochen sind⁵⁾. Die Eigenschaften mehrerer der gebildeten Verbindungen werden näher angegeben. In einem besonderen Abschnitte der Abhandlung besprechen Friedel und Crafts die Theorie der erwähnten Reaction. Das *Aluminiumphenyl*, $C_6H_5Al_2Cl_5$, welches Sie durch Einwirkung von *Quecksilberphenyl* auf Blattaluminium bei 125 bis 130° und Destillation der Benzollösung im Wasserstoffstrome als trockene, krystallisirte, bei 230° schmelzende, sehr hygroskopische Verbindung erhielten, reagierte mit solchen Verbindungen, die Chlor in der Seitenkette enthalten, z. B. mit Benzylchlorid.

¹⁾ JB. f. 1878. 384, 739; über Diphenylendisulfid, vgl. Stenhouse und Gräbe, JB. f. 1865. 532; f. 1875. 308. — ²⁾ Vgl. Schiller und Otto, JB. f. 1876. 625 f. — ³⁾ JB. f. 1878. 739. — ⁴⁾ JB. f. 1881. 844. — ⁵⁾ Vgl. weiter JB. f. 1879. 372; f. 1880. 455; f. 1882. 371, 425 f.; Burekor, JB. f. 1882. 961; Essner, JB. f. 1881. 357; Silva, JB. f. 1879. 379; Friedel und Crafts, JB. f. 1884. 528, 530; f. 1885. 673.

dagegen nicht mit solchen, die, wie Phenylehlorid, Chlor in der Hauptkette enthalten; auch liefert es mit Benzol und Sauerstoff *Phenol*, mit Benzol und Schwefel *Phenylmercaptan* u. s. w., ganz wie sie bei der oben beschriebenen Reaction erhalten wurden; wahrscheinlich werden daher bei dieser erst metallorganische Verbindungen gebildet. Die Ansicht Gustavsons¹⁾, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol eine molekulare Verbindung dieser Körper entstehe, lässt sich nicht aufrecht halten.

Julian Schramm²⁾ hat *molekulare Umlagerungen* bei *Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe* mittelst Aluminiumchlorid untersucht. *Isobutylchlorid* (300 g) wurde allmählich, in bestimmten Zeiten, in Benzol (900 g), welches mit Aluminiumchlorid (300 g) versetzt war, unter Eisabkühlung eingetröpfelt; die Zeit der Einwirkung betrug circa 48 Stunden; bei derselben entstand ausser Chlorwasserstoff noch ein Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich das *Isobutylbenzol*. Das Reactionsproduct wurde in ein mit Eisstücken gefülltes Gefäß portionenweise eingegossen; die aufschwimmende Benzollösung sodann abgehoben, mit Natron gewaschen und unter wechselnder Behandlung mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure mittelst eines Dampfstromes erwärmt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt; das nach Abdestillation des Benzols gewonnene Product wurde über Natrium destillirt und dabei wurden 255 g *Butylbenzol* gewonnen (60 Proc. Ausbeute), welches nach sorgfältigem Fractioniren bei 167 bis 167,5° (736 mm) siedete und das spec. Gewicht 0,8718 hatte. Dasselbe Butylbenzol ist früher von Gossin³⁾ erhalten; es ist aber nicht, wie Dieser angab, identisch mit dem nach Fittig's Methode dargestellten Butylbenzol (*Isobutylbenzol*); Schramm zeigte, dass die letztgenannte Verbindung mit Brom in Gegenwart von Jod ein *Monobromisobutylbenzol*, welches bei 232 bis 233,5° siedet und bei — 20° nicht erstarrt, lieferte, während das erstgenannte Butylbenzol ein bei 230 bis 231,5° siedendes *Brombutylbenzol* ergab, welches beim Abkühlen leicht erstarrte und erst bei 13 bis 14°

¹⁾ JB. f. 1880, 380. — ²⁾ Wien, Akad. Ber. (IIb.) 97, 586; Monatsb. Chem. 9, 613. — ³⁾ Bull. soc. chim. [2] 41, 446 (1884); vgl. JB. f. 1876, 389 (*p*-Phenylisobutyl); f. 1877, 861 f.

schmolz. Das Isobutylbenzol ist im Sonnenlicht gegen Brom äußerst empfindlich, das isomere Butylbenzol dagegen bei dieser Reaction gegen das Licht vollständig unempfindlich; das durch Einwirkung von *Isobutylchlorid* auf *Benzol* in Gegenwart von *Aluminiumchlorid* dargestellte *Butylbenzol* ist nach dieser Untersuchung das *vierte*, bis jetzt unbekannte Butylbenzol: *tertiäres Butylbenzol* oder *Trimethylphenylmethan*, $C_6H_5(CH_3)_3C$. Es findet demnach eine molekulare Umlagerung in derselben Richtung statt, wie bei Gustavson's¹⁾ und Silva's²⁾ Synthesen des *Isopropylbenzols*; der von Gossin (l.c.) erwähnte, bei 152 bis 155° siedende Kohlenwasserstoff liefs sich nicht erhalten; wahrscheinlich hat Gossin ein propylchloridhaltiges Isobutylehlorid zur Reaction angewandt und dann neben dem tertiären Butylbenzol das bei 152 bis 158° siedende Isopropylbenzol erhalten. Bei der Einwirkung von *tertiärem Butylchlorid* aus Trimethylcarbinol³⁾ auf *Benzol* in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde nach der oben angeführten Arbeitsweise aus 50 g des Chlorids 44 g *tertiäres Butylbenzol* (60 Proc. Ausbeute) erhalten. Sowohl in diesem wie im vorhergehenden Falle übt die Wärme keinen Einfluss aus auf die Richtung der Reaction, wohl aber auf die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, welche um so geringer ist, je höher die Temperatur gehalten wird. Bei der Einwirkung von *normalem Butylchlorid* auf *Benzol* und Aluminiumchlorid wurden aus 75 g Chlorid 54 g *secundäres Butylbenzol*, $C_6H_5-CH(CH_3, C_2H_5)$ (50 Proc. Ausbeute), erhalten, welches bei 173,5 bis 174,5° (735,5 mm) siedet und das spec. Gewicht 0,8669 (15°) besitzt; dasselbe Butylbenzol wurde durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von α -Phenylbromäthyl und Äthyljodid in *Benzol*, allerdings mit geringer Ausbeute gewonnen. Radziszewski⁴⁾ hat früher denselben Kohlenwasserstoff aus Zinkäthyl und α -Phenylbromäthyl erhalten. Aus *Isoamylehlorid*, *Benzol* und Aluminiumchlorid wurde das von Friedel und Crafts⁵⁾ dargestellte, später von Essner⁶⁾ als mit dem Isoamylbenzol isomer erkannte *Amylbenzol* dargestellt; die Ausbeute ist hier geringer (20 Proc.); der Siedepunkt des gewonnenen Productes

¹⁾ JB. f. 1878, 384. — ²⁾ JB. f. 1885, 685. — ³⁾ Siehe das Original. —

⁴⁾ JB. f. 1876, 399. — ⁵⁾ JB. f. 1877, 320 f. — ⁶⁾ JB. f. 1881, 357.

ist 187,5 bis 188,5° (737 mm), das spec. Gewicht 0,8683 (15°); es liefert ein flüssiges *Dibromderivat*, welches bei -18° noch nicht erstarrt, während das Isoamylbenzol ein festes, bei 128 bis 129° schmelzendes $\alpha\beta$ -*Dibromisoamylbenzol* liefert. Die Formel des in Rede stehenden Amylbenzols ist entweder $C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2CH_2CH_3$ oder $C_6H_5-C(CH_3)_2(C_2H_5)$; es läßt sich von dem sorgfältig gereinigten Essner'schen Amylbenzol weder durch Siedepunkt noch durch spezifisches Gewicht oder durch andere Kriterien scharf unterscheiden. Aus den angeführten Untersuchungen folgt, daß bei der Einwirkung der *primären Monochloride* der *Fettreihe* auf *Benzol* in Gegenwart von Aluminiumchlorid molekulare Umlagerungen stattfinden, indem die Phenylgruppe nicht die Stelle des Chloratoms annimmt, sondern sich mit einem sekundären, resp. tertiären Kohlenstoffatom verbindet. Diese Vorgänge werden durch die von Kekulé und Schrötter¹⁾ bewirkte Umwandlung des normalen Propylbromids in das Isopropylbromid nicht ausreichend erklärt, weil eine derartige Umwandlung des Haloidderivates nicht immer den Umlagerungen vorangeht; Schramm zeigt vielmehr, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Isobutylchlorid, unter energischer Reaction, neben Chlorwasserstoff ein gasartiger Kohlenwasserstoff entsteht; nach beendeter Reaction wurde wieder Aluminiumchlorid hinzugefügt und dabei fing die Einwirkung wieder an. außer unverändertem Isobutylchlorid wurden bei 200 bis 250° übergehende, direct bromaddirende Kohlenwasserstoffe erhalten; dieselben Reactionsproducte entstanden auch, wenn die Reaction unter Kühlung (0°) stattfand. Die erwähnten Umlagerungen werden dadurch erklärt, daß das Aluminiumchlorid zunächst die Chloride der Fettreihe in Chlorwasserstoff und ungesättigten Kohlenwasserstoff spaltet; mit diesem verbindet sich dann das Benzol in der Weise, daß die Phenylgruppe sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert [$C_6H_5-H + CH_3-CH=CH_2 = C_6H_5-CH=(CH_3)_2$ u. s. w.] und demnach dieselbe Stelle einnimmt, wie die Halogene bei der Vereinigung von

¹⁾ JB. f. 1879, 385.

Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

P. Genvresse¹⁾ hat die Einwirkung von *Monochloracetonitril auf Benzol* in Gegenwart von Chloraluminium untersucht; 2 Mol. Chloracetonitril (75 g) wurde mit 6 Mol. Benzol (230 g) und 3 Mol. Aluminiumchlorid (300 g) 12 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Chlorwasserstoff wird dabei entwickelt; die abgekühlte Masse ist dann nach und nach in kaltes Wasser zu gießen; das Reactionsproduct mit dem überschüssigen Benzol und unangegriffenen Nitril sammelt sich über dem Wasser und wird von diesem getrennt, getrocknet und destillirt. Nachdem Benzol und Acetonitril überdestillirt sind, geht zwischen 130° und 190° eine Flüssigkeit über, welche Krystalle von *o-Toluylsäure* in geringer Menge absetzt; zwischen 190 und 205° wird Benzoëssäure erhalten; oberhalb dieser Temperatur destillirt nichts mehr; es hinterbleibt aber eine schwarze, beim Erhitzen sich zersetzende Substanz in geringer Menge. Der von der Benzoëssäure getrennte, bei 190 bis 205° siedende Antheil gab beim Fractioniren um 202 bis 203° das *Nitril der o-Toluylsäure* (1½ g), welches beim Verseifen im Rohr bei 150° die Säure selbst lieferte. Bei der erwähnten Reaction wird nur wenig *Chloracetonitril* angegriffen, wahrscheinlich weil das Nitril und das Aluminiumchlorid sich verbinden (s. o.). Die Bildung von Benzoëssäure und *o-Toluylsäure* ist schwierig zu erklären; das angewandte Benzol war rein und viermal krystallisirt worden; Genvresse hatte erwartet, Benzylcyanüre zu erhalten; da indessen das Nitril der Ortho-toluylsäure erhalten wurde, hat eine Ueberführung von einem Wasserstoffatom aus C_6H_5 zu CH_3 bei der Gegenwart von Chloraluminium stattgefunden.

A. W. Palmer²⁾ berichtete in einer vorläufigen Mittheilung über *Pentaamidotoluol*; um zu diesem zu gelangen, wurde *Dibromtrinitrotoluol*, $C_6(CH_3)(NO_2)_3Br_2$, durch Kochen des symmetrischen Dibromtoluols mit der 20fachen Gewichtsmenge Salpeterschwefelsäure zuerst dargestellt; diese Verbindung krystallisirt

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 341. — ²⁾ Ber. 1888, 3501; diese, in „Amine“ gehörende Abhandlung findet sich aus Versehen an dieser Stelle. (F.)

aus Alkohol in langen, schwach gelben, bei 229 bis 230° schmelzenden Prismen; aus der Nitroverbindung wurde durch achtstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade unter Druck, Absaugen des Reactionsproductes, Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol das *Trinitrodiamidotoluol*, $C_6(CH_3)(NO_2)_3(NH_2)_2$, in kleinen, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 222°, erhalten. Diese Amidoverbindung wurde in der Kälte mit Zinn und Salzsäure reducirt und aus der Lösung durch Sättigung mit Chlorwasserstoff das Zinn-doppelsalz des *Pentaamidotoluols* abgeschieden, dieses sodann in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und aus dem Filtrat vom Schwefelzinn das *salzsaure Pentamidotoluol*, $C_6(CH_3)(NH_2)_5 \cdot 3HCl$, durch Einleiten von Chlorwasserstoff abgeschieden, mit Salzsäure und Aether gewaschen, über Kalk und Natron, sowie zuletzt bei 100° getrocknet. Das Salz bildet schneeweisse, leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche, mikroskopische Prismen, die an der Luft schnell dunkel werden; die Lösung färbt sich an der Luft blau, giebt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag und, wenn sie concentrirt ist, mit $\frac{1}{2}$ Vol. concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten das *Sulfat*, welches in Wasser leicht, in concentrirten Säuren wenig löslich ist. Mit Platinechlorid entsteht daraus allmählich ein *Platindoppelsalz*, $2[C_6(CH_3)(NH_2)_5 \cdot 3HCl] \cdot 3PtCl_4$, in schwarzen Krystallen; Pikrinsäure liefert damit einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Das feste Chlorhydrat wird durch Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid angegriffen.

H. Strassmann¹⁾ untersuchte einige Abkömmlinge des *o*-Xylols. *o*-Xylylphthalimid, $CH_3 - C_6H_4 - CH_2 - N \equiv C_3H_4O_2$, wurde aus dem nach Schramm's²⁾ Methode dargestellten *o*-Xylylbromid und Phthalimidkalium, im Verhältniss 3,6:4, durch halbstündiges Erhitzen im Oelbade allmählich auf 200°, Auskochen des Productes mit Wasser und Umkrystallisation des ungelösten Antheils aus siedendem Alkohol, als weisse, sechsseitige, bei 148 bis

¹⁾ Ber. 1888, 576; vgl. Paterno und Spica, JB. f. 1875, 708 (p-Tolylamin und Derivate); Pieper, JB. f. 1869, 690. — ²⁾ JB. f. 1885, 727.

149° schmelzende Krystalle gewonnen. Beim Kochen des Reactionsproductes mit Natron und Zusatz von Salzsäure liefs sich eine weiche, beim Kneten erhärtende Masse erhalten, die nach Krystallisation aus Alkohol *o-Xylylphthalaminsäure*, $C_6H_5-CONH-C_6H_4-COOH$, in feinen, verfilzten, bei 156° schmelzenden Nadeln liefert; das *Silbersalz* der Säure wird durch Vermischung der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten. *o-Xylylamin*, $C_6H_5-CH_2-CH_2NH_2$, wurde durch Erhitzen der Phthalimidverbindung mit der drei- bis vierfachen Menge roher Salzsäure im Rohr während zwei Stunden auf 200°, Versetzen mit Wasser, Abfiltriren von ausgeschiedener Phthalsäure, Abdampfen des Filtrates zur Trockne und Lösen des Rückstandes in wenig kaltem Wasser, sowie Filtriren und Eindampfen dieser Lösung als *Chlorhydrat* gewonnen, welches nach Krystallisation aus Alkohol durchsichtige Nadeln bildet und in concentrirter wässriger Lösung, mit festem Aetzkali versetzt, das Amin als Oelschicht abscheidet. Diese liefert nach Ausschütteln mit Aether, Verdunstung des Aethers, Trocknen und Fractioniren das Amin als wasserhelle, bei 202° siedende Flüssigkeit, welche leicht Wasser und Kohlensäure anzieht. Das *Platinsalz*, $(C_8H_{11}N_2)_2H_2PtCl_6$, bildet gelbe Nadeln, das *Sulfat* weisse, in Wasser lösliche Prismen, das *Pikrat* gelbe Nadeln, welche über 170° ohne zu schmelzen, zerfallen. *o-Xylylthiolurnstoff*, $CS-NH_2-NHC_6H_5$, aus *o-Xylylaminchlorhydrat* und Rhodankaliumlösungen durch Eindampfen zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes auf 140° und Ausziehen mit wenig warmem Wasser als Oel hinterbleibend, wird aus Wasser in weissen, feinen, in der Luft sich rothfärbenden Krystallen erhalten, vom Schmelzpunkt 167°. *o-Xylylharnstoff*, $CONH_2-NHC_6H_5$, entsteht in analoger Weise aus dem Sulfat und Kaliumcyanat; es bildet moosähnlich verästelte, bei 172 bis 173° schmelzende Krystalle. *o-Xylylacctamid*, $C_6H_5NHC_4H_3O$, aus dem Chlorhydrat (4 g) des Amins mit essigsauerm Natron (2 g) und Essigsäureanhydrid (10 ccm) beim Erhitzen am Rückflusskühler, Zusatz von wenig ammonhaltigem Wasser und Umkrystallisation des erhaltenen Oeles aus Alkohol dargestellt, bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, die bei 69° schmelzen. *o-Xylylsenföhl*, $CSNC_6H_5$,

entstand aus der ätherischen Lösung des Amins durch Destillation mit Quecksilberchlorid, nach Versetzen mit Schwefelkohlenstoff. Siedepunkt 256° . Die Verbindung ist ein nach Rettig riechendes Oel. *o-Xylylendiphtalimid*, $C_6H_4[CH_2=NCO-COC_6H_4]_2$, wurde aus Xylylenbromid (6 g) und Phtalimidkalium (12 g) beim allmählichen Erhitzen auf 200° erhalten; nach dem Auskochen mit Wasser wird die Masse aus Eisessig umkrystallisirt und bildet dann feine, weiße, bei 253° schmelzende Nadeln. *o-Xylylendiamin*, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$, wurde aus dem vorübergehenden Körper durch Erhitzen mit der vierfachen Menge roher Salzsäure zwei Stunden hindurch im Rohr auf 200° , Zusatz von Wasser, Abfiltriren von ausgeschiedener Phtalsäure, abermaligem Filtriren und Eindampfen als *Chlorhydrat* erhalten, welches gelbgrüne Blättchen bildet und mit Kalilauge das freie Amin als stark ammoniakalisch riechende, alkalische Flüssigkeit liefert, welche Kohlensäure anzieht, mit *Eisenchlorid* einen Niederschlag von gelbrothen Nadeln, mit *Goldchlorid* prachttvolle, gelbe Blättchen, $C_7, H_{14}, N_2, Au, Cl_2$, und mit *Pikrinsäure* ein Pikrat in gelben Nadeln liefert. *o-Diacetylxylylendiamin*, $C_6H_4(NHC_2H_3O)_2$, aus dem Chlorhydrat des Amins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid durch Erhitzen auf dem Wasserbade, Auskochen mit Wasser, Zusatz von Ammon und Ausschütteln mit Chloroform erhalten, bildet nach Verdampfen des letzteren und Krystallisation aus Aether eine bei 146° schmelzende Masse, welche in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gelbe Krystalle liefert. *o-Dibenzoylxylylendiamin*, $C_6H_4=[CH_2NH(C_7H_5O)]_2$, aus dem Chlorhydrat und Benzoylchlorid durch Erhitzen am Rückflusskühler im Oelbade während 2 Stunden auf 200° , Uebertreiben der Benzoësäure mit Wasserdampf, Lösen des Rückstandes in Alkohol und Fällung der Lösung mit Wasser als weiße Krystallmasse erhalten, bildet nach Umkrystallisiren aus Alkohol hübsche, bei 168° schmelzende Nadeln. 1 Mol. Xylylenchlorid mit 1 Mol. Phtalimidkalium auf 200° erhitzt, lieferte nach Auskochen mit Wasser, Extraction des Rückstandes mit lanem Alkohol und Erkalten der alkoholischen Lösung, schöne, bei 140° schmelzende Säulen von *Chlorxylylenphtalimid*, $ClCH_2-C_6H_4-CH_2-N=C_6H_4O_2$, welches durch Salzsäure bei 200° in Phtalsäure und

Chlorxylylaminchlorhydrat, $C_6H_4(CH_2Cl)-CH_2-CH_2-NH_2 \cdot HCl$, zerfällt.

Oscar Jacobsen¹⁾ untersuchte im Anschluß an frühere Untersuchungen²⁾ das *Pentaäthylbenzol* und seine Zersetzung durch Schwefelsäure. *Pentaäthylbenzol*, $C_6H(C_2H_5)_5$, wurde dargestellt, indem das durch Aethyliren von Benzol mittelst Aethylbromid und Aluminiumchlorid, nach Fractioniren bei 275 bis 280° siedende, rohe Pentaäthylbenzol (160 g) in kalt gehaltenes Schwefelsäurechlorhydrin (500 g) eingetragen wurde; der entstandene Brei mußte in dünner Schicht der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt und dann vorsichtig mit Schnee gemischt werden, bis ein absaugbarer Krystallbrei (aus dem *Sulfochlorid* und *Sulfon* des *Pentaäthylbenzols*) entstand. Mit weingeistiger Natronlauge wurde das Chlorid in das *Natriumsalz der Sulfonsäure* überführt, welches nach Erkalten auskrystallisirte; die Mutterlauge lieferte nach Verdunsten und Ausziehen mit Wasser das rohe Sulfon. Durch Umkrystallisiren gereinigt, liefern diese Verbindungen mit Salzsäure bei 170° den reinen Kohlenwasserstoff; dieser ist ein dickflüssiges, beim Abkühlen bis -20° nicht erstarrendes Oel vom Siedepunkt 277° und dem spec. Gewicht 0,8985 bei 19°; er verhält sich gegenüber Salpetersäure ganz wie Pentamethylbenzol; eine einfache Nitrirung wurde nicht erzielt. Durch Bromirung in Essiglösung entstand daraus *Monobrompentaäthylbenzol*, $C_6Br(C_2H_5)_5$, welches aus Alkohol in langen, spiefsigen, bei 47,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es zeigt den Siedepunkt 315° und wird durch Schwefelsäure nicht verändert. *Pentaäthylbenzolsulfon*, $(C_2H_5)_5C_6-SO_2-C_6\equiv(C_2H_5)_5$, bildet grofse, glasglänzende, sechsseitige Prismen, die leicht in Alkohol, weniger in Petroläther löslich sind und bei 76° schmelzen. Von den *pentaäthylbenzolsulfonsauren Salzen* wurde das *Natriumsalz* mit 4 Mol. H_2O in dünnen, perlmutterglänzenden Nadeln aus Wasser krystallisirt; aus Alkohol (90 procentigem) wurde es wasserfrei in haarfeinen Nadeln erhalten, die sich binnen 24 Stunden unter der Flüssigkeit in sechsseitigen Tafeln des wasserfreien Salzes umwandeln; das

¹⁾ Ber. 1888, 2814. — ²⁾ JB. f. 1886, 597; f. 1887, 711.

Kaliumsalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O , das *Ammoniumsalz* mit 1 Mol. H_2O ; beide sind in kaltem Wasser, wie das *Natriumsalz*, schwer löslich. Durch Fällen der heißen Lösung des Natriumsalzes mit Baryumacetat entstand das *Baryumsalz*, welches mit 9 Mol. H_2O in irisirenden, rhombischen Blättern krystallisirt. Beim Schütteln mit kalter, concentrirter Schwefelsäure liefern die Salze den Kohlenwasserstoff selbst. Im Gegensatz zum Verhalten von Pentamethylbenzol wirkt kalte, concentrirte Schwefelsäure nicht auf Pentaäthylbenzol; beim Erhitzen bis zur Schwärzung entstanden nach Zusatz von Wasser nur harzige Substanzen; mit kalter Pyroschwefelsäure wurde eine bei 175 bis 176° schmelzende, aus Alkohol krystallisirende schwefelhaltige Verbindung gewonnen. Durch Schütteln mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure, Zusatz von so viel stark rauchender Schwefelsäure, daß die Lösung eben völlig klar braungelb wird, und Stehen bei Zimmertemperatur schied sich *Hexaäthylbenzol* flockig aus; nach vier- bis fünftägigem Stehen wurde abgesaugt; die abgesogene Flüssigkeit giebt mit Wasser eine harzige Masse und die Lösung enthält dann die *Sulfosäure* des *Tetraäthylbenzols*, deren Baryumsalz durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein erhalten wird. Das rohe *Hexaäthylbenzol* wird nach Waschen mit concentrirter Schwefelsäure, Wasser und kaltem Alkohol aus toluolhaltigem Alkohol schön krystallisirt und in großen, derben, sechseitigen, gestreiften Prismen gewonnen, die sich leicht in Aether und Benzol lösen. Rauchende Schwefelsäure löst es zunächst ohne Zersetzung; nach ein- bis zweitägigem Stehen damit tritt dennoch eine solche ein. Das *benachbarte Tetraäthylbenzol*, $C_6H_2(C_2H_5)_{4[1,2,3,4]}$, wurde aus dem Natriumsalz der Sulfosäure mit Salzsäure bei 170° rein gewonnen; es siedet bei 254° und wird bei — 20° noch nicht fest. Sein *Dibromderivat*, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, krystallisirt freiwillig aus Alkohol in derben, glänzenden Prismen, die bei 77° schmelzen und selbst in siedendem Alkohol schwer löslich sind. *Tetraäthylbenzolsulfosaures Baryum*, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba \cdot 6H_2O$, ist in Wasser schwer löslich und bildet flache, gestreifte Prismen. Das *Natriumsalz* krystallisirt mit 5 Mol. H_2O in leicht löslichen, rhombischen Blättern. Auch das *Amid*, $C_{14}H_{21}SO_2NH_2$, wurde dargestellt:

es krystallisirte gut und schmolz bei 107°. Das beschriebene Tetraäthylbenzol erwies sich als identisch mit dem von Galle¹⁾ dargestellten.

Derselbe²⁾ berichtete über *Tetraäthylbenzole*. Während das benachbarte Tetramethylbenzol nicht durch die Friedel-Crafts'sche Synthese³⁾ gewonnen werden konnte, hat schon Galle⁴⁾ Tetraäthylbenzol durch diese Synthese erhalten; Jacobsen zeigte, dass auch in der Kälte als directe Producte der Synthese das *benachbarte*, außerdem aber das *symmetrische Tetraäthylbenzol* erhalten wird; wahrscheinlich entstand zugleich die unsymmetrische Verbindung, ohne rein isolirt werden zu können. Jacobsen arbeitete bei einer den Siedepunkt des Aethylbromids nicht übersteigenden Temperatur. Das rohe Gemenge der Tetraäthylbenzole wurde durch Lösen in eiskaltem Schwefelsäurechlorhydrin, Einwirkung von feuchter Luft bei 0°, Zusatz von Eis und Digeriren der durch Aether abgetrennten Oelschicht, nach Abdestillation des Aethers mit Natron, in die Natriumsalze der Sulfonsäure überführt; von dieser werden die Sulfone durch Schütteln mit Petroläther getrennt. Aus der Lösung der Natriumsalze scheidet sich das schwer lösliche *Natriumsalz* des *symmetrischen Tetraäthylbenzols* durch Krystallisation aus; es lässt sich durch Umkrystallisiren reinigen; die gelöst bleibenden Natriumsalze werden durch verdünntes Natron gefällt; durch Ueberführung ins *Baryumsalz* und Krystallisiren wird aus diesem das *Baryumsalz* des *benachbarten Tetraäthylbenzols* gewonnen; die Mutterlauge von diesem enthielt wahrscheinlich das Baryumsalz der *unsymmetrischen* Verbindung. Das *symmetrische Tetraäthylbenzol*, $C_4H_4(C_2H_5)_4$ (1, 2, 4, 5), aus dem Natronsalz der Sulfonsäure mit Salzsäure bei 170° erhalten, siedet bei 250° und erstarrt in der Kälte zu einer harten, bei 13° schmelzenden, blätterigen Krystallmasse. Es wird von kalter oder warmer Schwefelsäure kaum gelöst (Trennung von den anderen Tetraäthylbenzolen) und giebt mit rauchender Schwefelsäure kein Hexaäthylbenzol. Durch Kochen mit ver-

1) JB. f. 1883, 555. — 2) Ber. 1888, 2319. — 3) JB. f. 1877, 320. —

4) JB. f. 1883, 555.

dünnter Salpetersäure und weiterem Oxydiren der entstandenen Säuregemenge mit Permanganat entsteht ein wenig *Pyromellithsäure*. *Dibromtetraäthylbenzol*, $C_6Br_2(C_2H_5)_{[1,2,4,5]}$, krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen, bei 112° schmelzenden Prismen. *Tetraäthylbenzolsulfosaures Natron* krystallisirt mit 4 Mol. H_2O , ist in kalter, verdünnter Natronlauge fast unlöslich und ist dem Natronsalz der Pentaäthylbenzolsulfonsäure sehr ähnlich. Das *Baryumsalz* krystallisirt mit 9 Mol. H_2O und ist ein sehr schwer löslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag. Das *Sulfamid*, $C_{14}H_{21}.SO_2.NH_2$, erscheint aus verdünntem Weingeist in rhombischen, bei 122° schmelzenden Blättern.

Derselbe¹⁾ hat das *Prehnitol* durch die Fittig'sche Synthese sowohl aus dem benachbarten *Brompseudocumol*, wie aus dem benachbarten *Dibrom-m-xylol* dargestellt. *Benachbartes Monobrompseudocumol*, $C_8H_7.(CH_3)_{[1,3,4]}-Br$ ²⁾ (Fittig und Ernst), wurde durch Abkühlen des bei der Darstellung von dem gewöhnlichen festen Monobrompseudocumol erhaltenen flüssigen Nebenproductes auf -20 bis -25° , Absaugen von dem Ausgeschiedenen, Behandeln der abgesaugten Flüssigkeit mit Schwefelsäurechlorhydrin, Digeriren des Sulfochlorids mit Natronlauge und Erhitzen des entstandenen, gereinigten, sulfonsauren Natriumsalzes oder des daraus dargestellten Sulfamids auf 180° rein gewonnen. Die Verbindung siedet bei 237 bis 238° und erstarrt noch nicht bei -25° . Mit Schwefelsäure bei 100° bildet sie eine Sulfonsäure, mit rauchender Salpetersäure zwei Nitroderivate, welche schwer zu trennen sind; mit Salpeterschwefelsäure entsteht daraus *Dinitrobrompseudocumol*, $C_8(CH_3)_{[1,3,4]}Br_{[2]}(NO_2)_{[2]}$ ³⁾, aus heifs gesättigter, alkoholischer Lösung in kleinen, gelblichweissen Prismen krystallisirend, vom Schmelzpunkt 182° . Das *Natriumsalz* der *Brompseudocumolsulfosäure* und das *Baryumsalz* derselben Säure sowohl als das *Amid* wurden dargestellt. Die Sulfonsäure liefert, mit Ammon und Zinkstaub behandelt, die *symmetrische Pseudocumolsulfosäure*, welche mit der von Kelbe und Pathe³⁾ dargestellten identisch ist. Aus dem reinen, be-

¹⁾ Ber. 1888, 2221 — ²⁾ JB. f. 1865, 566 (Bromcumol); f. 1868, 368. — ³⁾ JB. f. 1886, 1570 f.

nachbarten Brompseudocumol (25 g) wurde das *Prehnilol* durch Erhitzen mit Methyljodid¹⁾ (40 g), blanken Natriumschnitzeln (14 g), unter Bedeckung dieser mit absolutem Aether, am Rückflusskühler während zwei bis drei Tagen, Abdestilliren und Fractioniren erhalten; die Hauptmenge destillirte bei 200 bis 204° und war fast reines Prehnilol. 50 g Brompseudocumol lieferten 19 g Prehnilol. Das feste symmetrische *Monobrompseudocumol* geht durch Schütteln mit der fünffachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure in Lösung; beim Stehen während zwei bis drei Wochen bei Zimmertemperatur und Eingie!sen in Wasser scheidet sich unverändertes Brompseudocumol aus, während aus der Lösung durch Neutralisation mit Soda und Verdampfen das sulfonsaure Natriumsalz des flüssigen benachbarten Brompseudocumols erhalten wird. Benachbartes Dibrom-m-xylo!, $C_6H_2(CH_3)_2[1,3]Br_{2,2,4}$, entsteht als flüssiges Nebenproduct bei der Darstellung des festen, symmetrischen Dibrommetaxylo!s; es wird zum Theil durch Abkühlen und Abpressen gereinigt, sowie durch Ueberführung in die Sulfonsäure u. s. w. völlig rein erhalten. Es ist eine ölige, bei 269° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte strahligh krystallinisch erstarrt und wieder bei - 8° schmilzt. Mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht daraus *Dibromdinitro-m-xylo!*, $C_6H_2(CH_3)_2[1,3]Br_{2,2,4}(NO_2)_2[5,6]$, welches aus viel heißem Alkohol in fast farblosen, mikroskopischen Krystallen krystallisirt, die bei 191° schmelzen und sich am Licht gelb färben; auch das Natrium-, Kalium- und Baryumsalz der Sulfosäure wurde dargestellt, ebenso wie das Amid derselben; das Natriumsalz lieferte durch Erhitzen mit Ammoniak das Salz der gewöhnlichen, unsymmetrischen m-Xylo!sulfosäure. Das oben erwähnte *Monobromdinitro-m-xylo!* gab bei anhaltender Behandlung mit Zinn und Salzsäure, nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff, salzsaures o-Diamido-m-xylo!, $C_6H_2(CH_3)_2[1,3](NH_2)_2[5,6] \cdot (HCl)_2$, welches, in Wasser leicht löslich, aus salzsaurer Lösung in kurzen, vierseitigen Prismen krystallisirt; die freie Base, o-Diamido-m-xylo!, $C_6H_2(CH_3)_2[1,3](NH_2)_2[5,6]$, wurde, nach Grevingk's Methode¹⁾

¹⁾ JB. f. 1884, 587.

dargestellt, als dickliches Oel, welches sofort zu einer schneeweissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt und in Alkohol und Aether leicht löslich ist, erhalten; aus Petroläther krystallisirt sie in feinen Nadeln, aus Wasser in rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt $78,5^{\circ}$; ihre Salze geben in concentrirter Lösung mit salpetriger Säure einen braunen Niederschlag. Da das flüssige *Dibrom-m-xylol* mit Methyljodid und blanken Natriumschnitzeln, unter Aether am Rückflusskühler erhitzt, *Prehnitol* lieferte, ist das erwähnte *Diamido-xylol* als das bisher nicht bekannte *o-Diamido-m-xylol* anzusehen. Das feste *symmetrische Idbrom-m-xylol* wird durch Erhitzen mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure erst bei 230 bis 240° angegriffen und liefert dann, nach Lösen in viel Aether, Filtriren und Schütteln der Flüssigkeit mit Wasser, Trennung der ätherischen Schicht von der schwefelsauren, Abdestilliren des Aethers und Fractioniren bei 265 bis 275° als Hauptantheil das *benachbarte Dibrom-m-xylol*, welches sich leicht auf den Siedepunkt 267 bis 269° bringen läßt.

A. Töhl¹⁾ theilt über das von Jacobsen²⁾ entdeckte *benachbarte Tetramethylbenzol* (*Prehnitol*) einige Untersuchungen mit. Dasselbe wurde aus fast reinem Pentamethylbenzol dargestellt und stimmte in seinen Eigenschaften mit den Angaben Jacobsen's überein. Mit *Pikrinsäure* entstand daraus eine aus heissem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 92 bis 95° schmilzt. *Mononitroprehnitol*, $C_6H[(CH_3)_4, NO_2]$, wird dargestellt, indem man Prehnitol in möglichst dünner Schicht auf viel Salpetersäure drei bis vier Tage lang verweilen läßt und dann die zähflüssige Masse mit Wasserdämpfen destillirt; es krystallisirt in flachen, sternförmig gruppirten, in Aether, Alkohol, Petroläther und Eisessig leicht löslichen, bei 61° schmelzenden Nadeln. Siedepunkt 295° (unter theilweiser Zersetzung). Durch Reduction mit Eisen und Essigsäure entsteht daraus das in Alkohol, Aether und Petroläther leicht lösliche, in grossen, farblosen Blät-

¹⁾ Ber. 1888, 904. — ²⁾ JB. f. 1886, 599; siehe auch die vorige Mittheilung; ferner Claus und Föcking, JB. f. 1887, 1440; Kette und Pathe, JB. f. 1886, 1571.

tern krystallisirende *Prehnidin*, $C_6H(CH_3)_4NH_2$, welches bei 70° schmilzt und aus seinen Lösungen in Säuren mit Alkali flockig abgeschieden wird; *salzsaures Prehnidin*, $C_{10}H_{13}NH_2 \cdot HCl$, bildet lange, farblose Nadeln, welche leicht in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure löslich sind. Das *schwefelsaure Salz* ist ziemlich schwer löslich in Wasser und bildet grofse, blätterige Krystalle. Das *salpetersaure Salz* krystallisirt in leicht löslichen, grofsen, sechseckigen Tafeln. *Acetprehnid*, $C_{10}H_{13}-NHC_2H_3O$, durch Kochen von Prehnidin mit Eisessig oder Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung von Prehnidin in wenig Eisessig erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 172° schmelzenden Nadeln. *Mononitroacetprehnid*, $C_{10}H_{13}NO_2-NHC_2H_3O$, aus der vorhergehenden Verbindung durch Eintragen in concentrirte Salpetersäure oder aus Nitroprehnidin und Acetylchlorid erhalten, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, verästelte Nadeln vom Schmelzpunkt 225° . *Mononitroprehnidin*, $C_{10}H_{12}NO_2-NH_2$, aus Dinitroprehnitol und alkoholischem Schwefelammonium dargestellt, zeigt schön roth gefärbte, glänzende Nadeln, welche bei 131° schmelzen; in Salzsäure gelöst, wird es durch Wasser wieder daraus gefällt. *Salzsaures Aethenylprehnitylenamidin*, $C_{10}H_{12}-NH-\overbrace{C(CH_3)=N}^{\text{Aethenyl}} \cdot HCl \cdot 2H_2O$, aus Nitroacetprehnidin mit Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt in feinen, leicht in Wasser löslichen Nadeln; Alkalien machen die Base flockig frei. *Prehnitylendiamin*, $C_{10}H_{12}(NH_2)_2$, aus heifsem Wasser in grofsen, glänzenden Blättern krystallisirend, scheidet sich aus heifsem Alkohol beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln ab; es ist in Aether und Petroläther schwer löslich und schmilzt bei 140° . Das *salzsaure Salz*, $C_{10}H_{12}(NH_2)_2 \cdot (HCl)_2 \cdot H_2O$, bildet in Wasser lösliche, grofse, glänzende Blätter; seine verdünnte, wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid oder chromsaurem Kali eine dunkelrothe Färbung, die Lösung des Diamins in verdünnter Schwefelsäure mit salpetrigsäurehaltendem Wasser eine bald verblassende rothe Färbung. *Prehnitenol*, $C_{10}H_{13}-OH$, aus prehnitolsulfonsaurem Natron durch Schmelzen mit Kali erhalten, ist leicht in Alkohol und Aether,

schwer in Petroläther löslich; aus letzterem krystallisirt es in seidenglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87° und dem Siedepunkt 266°. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung; es wird aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser gefällt. *Monobromprehnitenol*, $C_{10}H_{12}Br(OH)$, zeigt zarte, lange, bei 151° schmelzende Nadeln. *Acetylprehnitenol*, $C_{10}H_{13}O \cdot C_2H_3O$, aus Acetylchlorid und dem Phenol in wenig Eisessig erhalten, bildet, aus Petroläther krystallisirt, große, bei 56 bis 57° schmelzende Prismen. Durch *Oxydation von Prehnitol* mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat im Wasserbade entstand zuerst Jacobsens *Prehnitylsäure*¹⁾; nach 30tägiger Einwirkung wurde filtrirt, mit Essigsäure und Bleiacetat versetzt und vom Niederschlage abfiltrirt; dieser sodann in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat von dem Schwefelblei wurde *primäres prehnitsaures Kali*²⁾, $C_6H_2(CO_2H)_3(CO_2K) \cdot H_2O$, in Drusen, sowie aus diesem Salze die Säure durch Umsetzung ins Barytsalz und Zersetzung mit Schwefelsäure erhalten.

A. Voswinkel³⁾ gewann das *m*-Diäthylbenzol neben *p*-Diäthylbenzol⁴⁾ durch Einwirkung von Äthylbromid und Aluminiumchlorid auf Benzol; nach Lösen des bei 180 bis 185° siedenden Kohlenwasserstoffgemenges in schwach rauchender Schwefelsäure, vorsichtigem Zusatz von Eis und Sättigung der abgeschiedenen Sulfonsäuren mit Baryumcarbonat, wurde das schwer lösliche *Baryumsalz* der *m*-Diäthylbenzolsulfosäure von dem sehr leicht löslichen Baryumsalz der Paraverbindung durch Krystallisation getrennt. — *m*-Diäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)_{2(1,3)}$, wurde aus dem Amid der Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure als eine bei 181 bis 182° siedende, bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8602 erhalten, die, mit verdünnter Salpetersäure gekocht, *m*-Äthylbenzoësäure und Isophthalsäure liefert. — Von ihren Verbindungen wurden dargestellt: das *Kalium*-, *Baryum*- und *Kupfersalz* der Sulfosäure, $C_6H_5(C_2H_5)_2SO_3H$; das erste mit 1 Mol.

1) JB. f. 1886, 600. — 2) Ueber Prehnitsäure vgl. Baeyer, JB. f. 1873 632. — 3) Ber. 1888, 2829. — 4) JB. f. 1879, 374.

H₂O in quadratischen Tafeln, das zweite mit 3 Mol. H₂O in derben Prismen, das dritte mit 4 Mol. H₂O in atlasglänzenden, hellblauen Blättern; ferner das *Sulfamid*, C₁₀H₁₃SO₂NH₂, in langen, flachen, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln; das *Monobrom-m-diäthylbenzol*, C₆H₃(C₂H₅)₂Br, als eine bei 238° siedende Flüssigkeit; die *Tetrabromverbindung*, C₆(C₂H₅)₂Br₄, in farblosen, bei 74° schmelzenden Prismen; das *Mononitro-m-diäthylbenzol*, C₆H₃(C₂H₅)₂NO₂, als gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 280 bis 285°; die *Trinitroverbindung*, mit Hilfe von Salpeterschwefelsäure, als kurze, derbe, bei 62° schmelzende Prismen; das *Monoamido-m-diäthylbenzol* als farblose Flüssigkeit, deren salzsaures Salz in langen, leicht löslichen, wasserfreien Nadeln krystallisirt und dessen *Acetyl-derivat*, aus dem Amid und Eisessig gewonnen, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt vom Schmelzpunkt 104°; das *m-Diäthylphenol*, C₆H₃(C₂H₅)₂OH, aus der Sulfosäure mit Kali erhalten, als eine bei 225° siedende, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid Phenolreaction giebt, welche durch Alkohol in Grün übergeht; *m-Aethylbenzoesäure*, C₆H₄(C₂H₅)—CO₂H, als lange, bei 47° schmelzende, in Wasser fast unlösliche Nadeln, deren *Calciumsalz* mit 4 Mol. H₂O in glänzenden, leicht löslichen Nadeln krystallisirt.

Derselbe¹⁾ hat das *o*-Diäthylbenzol, welches, wie aus dem Obigen ersichtlich, nicht mittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese²⁾ zu erhalten ist, aus Orthodichlorbenzol durch Fittig's Synthese dargestellt; Natrium wirkte auf das Gemisch von Orthodichlorbenzol und Aethylbromid sehr heftig ein, sodaß Abkühlen nothwendig war. Bei der Destillation wurde bis 190° nur wenig erhalten; auch beim Steigen der Temperatur bis auf 220° konnte nicht mehr viel übertrieben werden; es hinterblieb eine harzige Masse, die nichts Krystallinisches lieferte. Beim Fractioniren des Destillates wurde das Meiste zwischen 180 bis 185° erhalten; im Ganzen wurden aus 300 g Orthodichlorbenzol nur 25 g des rohen Kohlenwasserstoffs gewonnen. — *o-Diäthylbenzol*, C₆H₄(C₂H₅)₂, aus dem Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten, bildet

¹⁾ Ber. 1888, 3499 — ²⁾ JB. f. 1877, 320.

eine farblose, lichtbrechende, bei 184 bis 184,5° siedende und bei — 20° dickflüssig werdende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 0,8662 bei 18,4°; es verbindet sich nicht mit Pikrinsäure und wird durch Permanganat zu *o*-Phtalsäure oxydirt. — Der rohe Kohlenwasserstoff liefert mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Vol. rauchender Schwefelsäure nach Schütteln, Erhitzen auf 50° und Zusatz von Eis die *Sulfosäure*, deren *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba \cdot H_2O$, in kleinen, centriscb geordneten, in Wasser löslichen Prismen krystallisirt. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und nicht krystallisirt zu erhalten. — Das *o*-Diäthylbenzolsulfamid, $C_{10}H_{11}SO_2NH_2$, krystallisirt aus Weingeist in farblosen, rhombischen, bei 119° schmelzenden Tafeln. — Mit Salpeterschwefelsäure lieferte der Kohlenwasserstoff ein flüssiges, explosives Nitroproduct, wahrscheinlich ein *Trinitro-o-diäthylbenzol*. — *Tetrabrom-o-diäthylbenzol*, $C_{10}(C_2H_5)_2Br_4$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben, bei 64,5° schmelzenden Prismen.

P. Adam ¹⁾ machte synthetische Untersuchungen über einige *Diphenylderivate*, welche die Fortsetzung früherer Untersuchungen ²⁾ sind. — *Monomethyldiphenyl*, $C_6H_5-C_6H_4-CH_3$, läßt sich aus dem Einwirkungsproduct von Methylchlorid auf Diphenyl in Gegenwart von Chloraluminium durch oft wiederholtes Fractioniren, und zwar der zwischen 270 und 340° siedenden Flüssigkeiten, als eine bei 272 bis 277° siedende, farblose, bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, welche das spec. Gewicht 1,031 bei 0° besitzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, besonders in Methylalkohol und Acetonen löslich ist. Die Verbindung wird von den Oxydationsmitteln schwer angegriffen; Permanganat wirkt nicht ein; Salpetersäure wirkt nitrirend; Chromsäure in saurer Lösung liefert die bei 160 bis 161° schmelzende *m*-Diphenylcarbonsäure, $C_6H_5-C_6H_4-COOH$; der Kohlenwasserstoff ist demnach *m*-Kresylphenyl, welches mit Carnelley's *p*-Kresylphenyl ³⁾ isomer ist. — Das Metakresylphenyl bildet mit Brom bei 150°

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 337; ausführlich auch über frühere Untersuchungen. Ann. chim. phys. [6] 15, 224. — ²⁾ JB. f. 1886, 620; f. 1887 732. — ³⁾ JB. f. 1876, 419 (*p*-Tolylphenyl).

ein Bromderivat, welches durch Kochen mit alkoholischem Kali, Abdampfen des Alkohols und Destillation mit Wasserdampf den Aether. $C_6H_5-C_6H_4-CH_2OC_2H_5$, als farblose, bald gelb werdende, in Aether lösliche Flüssigkeit giebt. Die entsprechende Methylverbindung wird in analoger Weise dargestellt; sie liefert, mit trockenem Jodwasserstoff behandelt, *Phenylbenzylalkohol*, $C_6H_5-C_6H_4-CH_2OH$, welcher durch Lösen in Petroläther gereinigt wird; dieser Alkohol ist syrupartig, geruchlos, schwerer als Wasser, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, sowie Aether löslich und destillirt nicht mit Wasserdampf. — *Monobrommethyldiphenyl* wird, mit einer kochenden Lösung von Kupfernitrat erhitzt, in *m-Diphenylcarbonsäure* umgewandelt. — *Dimethyldiphenyl*, entweder $CH_3-C_6H_4-C_6H_4-CH_3$ oder $C_6H_5-C_6H_4(CH_3)_2$, wird aus denselben Producten wie die Monomethylverbindung erhalten; es bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, mit $D_0 = 1,025$ und dem Siedepunkt 284 bis 290°; sie wird bei -21° noch nicht fest. Diese Verbindung liefert bei der Oxydation mit Chromsäure eine unschmelzbare, nicht sublimirbare, bisher unbekannte Säure. In den höher siedenden Fractionen des erwähnten Rohproductes finden sich *p-Diphenylbenzol*, $C_6H_5-C_6H_4-C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 205° und Siedepunkt 400 bis 410°, sowie sein Isomeres, das *Isodiphenylbenzol* vom Schmelzpunkt 85° und Siedepunkt 365 bis 370°. Das von Adam¹⁾ früher beschriebene *Monoäthyldiphenyl*, $C_6H_5-C_6H_4-C_2H_5$, hat die Dichte 1,043 und ist ein Metaderivat; bei behutsamer Oxydation liefert es *Acetyldiphenyl*, $C_6H_5-C_6H_4-COCH_3$ ²⁾. — *Diäthyldiphenyl* ist eine bei 304 bis 310° siedende, farblose Flüssigkeit mit $D_0 = 0,999$; sie wird bei 21° nicht fest; bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht daraus die oben erwähnte unschmelzbare Säure. — *Acetyldiphenyl*, in alkoholischer Lösung mit Natriumalgam behandelt, liefert *Diphenylmethylcarbinol*, $C_6H_5-C_6H_4-CHOH-CH_3$, welches bei 85 bis 86° schmilzt, sehr leicht löslich in Alkohol und nicht destillirbar ist. — Das aus Carbonylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende *Diphenylphenylencarbonyl*, $C_6H_5-C_6H_4-CO-C_6H_4-C_6H_5$,

¹⁾ JB. f. 1887, 732. — ²⁾ Dasselbat.

liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Benzol und *p*-Diphenylcarbonsäure. Sämmtliche monosubstituirte Diphenylderivate sind *Metaverbindungen*, doch bewirkt Carbonylchlorid nach dem zuletzt Angeführten die Bildung eines Paraderivates.

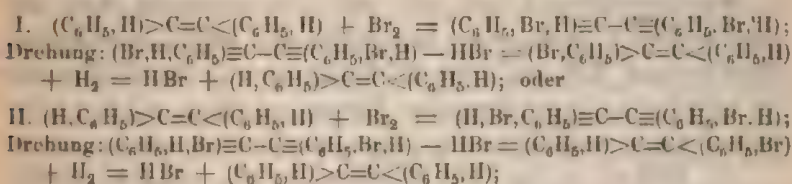
E. Stolle¹⁾ hat das von G. Schultz²⁾ aus *o*-Tolidin erhaltene *m*-Ditolyl, $(C_6H_4-CH_3)_2$, untersucht. Durch Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol auf *o*-Tolidin wurde, wie auch Schultz fand, nur bis 25 Proc. der theoretischen Menge Ditolyl erhalten; die Ausbeute ist reichlich, wenn man den Kohlenwasserstoff aus *o*-Dikresol durch Glühen mit Zinkstaub darstellt; auch gelang es, Dichlorditolyl (siehe unten) durch in Eisessig gelöste Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 220 bis 240° zu reduciren. Am zweckmäßigsten ist jedoch die directe Gewinnung aus *o*-Tolidin mit salpetriger Säure und Alkohol. — Das Ditolyl wurde als gelbliches, bei 289° siedendes Oel erhalten, dessen spec. Gewicht bei 16,4° = 0.9993 war. Durch Einführung von Chlor in die Seitenketten und Oxydation des Productes mit verdünnter Salpetersäure entstand Diphenyldi-*m*-carbonsäure, $COOH-C_6H_4-C_6H_4-COOH$. — Dichlorditolyl, $(C_6H_3ClCH_3)_2$, wurde aus *o*-Tolidin nach Sandmeyer's Methode³⁾ dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden, bei 51° schmelzenden Blättchen; die dabei als Nebenproduct entstehende Kupferverbindung⁴⁾ ist ein braunes oder dunkelgelbes Pulver von der Zusammensetzung $[C_6H_3ClCH_3N=NCl]_2 \cdot CuCl$. Durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure entsteht daraus eine Chlortoluylsäure, welche die Eigenschaften der von Vollrath⁵⁾ beschriebenen Säure besitzt und bei 205° schmilzt. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im Rohre einige Stunden auf 200° entstand die Verbindung $C_{14}H_{10}Cl_4$ als ölige, in einer Kältemischung erstarrende Flüssigkeit; diese Verbindung lieferte durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure Dichlordiphenyldi-*m*-carbonsäure, $[C_6H_3Cl-COOH]_2$, welche leicht in heissem, schwer in

1) Ber. 1888, 1096. — 2) JB. f. 1884, 849. — 3) JB. f. 1884, 467. —

4) Die aus β -Naphthylamin nach Sandmeyer's Methode erhaltene Kupferverbindung hat nach Mathis die Formel $2(C_{10}H_7N_2Cl) \cdot CuCl$. — 5) JB. f. 1866, 605.

kalttem Wasser löslich ist und bei 267 bis 268° schmilzt. — *Dibromditolyl*, $(C_6H_3BrCH_3)_2$, nach der Sandmeyer'schen Methode dargestellt, bildet gelbe, bei 58 bis 59° schmelzende Nadeln. — *Dijodditolyl*, $[C_6H_3JCH_3]_2$, krystallisirt in gelben, bei 99 bis 100° schmelzenden Nadeln.

L. Aronstein und A. F. Hollemann¹⁾ beschrieben Versuche über das *Stilben*, dessen Constitution sich, wie es scheint, nicht durch Wislicenus'²⁾ Theorie erklären läßt; nach dieser müssen zwei geometrisch isomere Stilbene existenzfähig sein und auf folgende Weise würde es möglich, von einem Isomeren bis zum anderen zu gelangen:



je nachdem das bekannte Stilben die erste Formel in Gleichung I. oder in Gleichung II. besitzt. — Aus dem bei 0° dargestellten Stilbendibromid wurde durch Kochen mit der berechneten Menge halb normaler Kalilösung Monobromstilben in beinahe theoretischer Menge erhalten; aus diesem sodann mit Natriumamalgam (vergl. Limpricht und Schwanert³⁾) sowohl, als durch Zinkstaub und Eisessig, sowie durch Zinkstaub und Alkohol nur das gewöhnliche Stilben erhalten. Dieses Resultat ist nach Wislicenus, wenn das Stilben die Constitution II. besitzt, durch Anlagerung von Wasserstoff, Drehung und Bromwasserstoffabspaltung zu erklären, und dafür spricht auch das von Anschütz⁴⁾ gefundene Entstehen des Stilbens bei der Destillation des Fumarsäure-Phenyläthers, sowie dessen durch Limpricht und Schwanert (l. c.) beobachtete Bildung aus Toluylenhydrat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$. Um das Stilben I. zu erhalten, wurde Tolan direct zu Stilben (vgl. Barbier⁵⁾) durch Natrium und Methylalkohol oder durch

¹⁾ Ber. 1888, 2831. — ²⁾ JB. f. 1886, 35. — ³⁾ JB. f. 1870, 577. —

⁴⁾ JB. f. 1885, 669. — ⁵⁾ JB. f. 1874, 421.

Zink und Eisessig reducirt; dabei liefs sich aufer unverändertem Tolan nur gewöhnliches Stilben erhalten. Nach dem gewonnenen Resultat mufs dem Stilben die plansymmetrische Configuration I. zugeschrieben werden, wobei jedoch das Resultat der Reductionsversuche mit Monobromstilben völlig unverständlich wird; statt der stabileren Configuration II. entsteht immer die labilere I. Wisliscenus' Erklärungsweise vom Uebergange der Brommaleinsäure in Fumarsäure scheint nach Ihren Versuchen hier nicht Anwendung finden zu können; es war nicht möglich, reines Monobromdibenzyl durch directe Verbindung von Stilben und Bromwasserstoff zu erhalten; das Reactionsproduct enthielt circa $\frac{1}{3}$ Monobromdibenzyl und gab mit den genannten drei Reduktionsmitteln (siehe oben) kein Brom ab. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 190° im Rohre in vier Stunden wurde ein bromfreier, krystallisirender Körper erhalten, welcher nicht Stilben, sondern vielleicht das *isomere* war, und der Brom addirte.

A. Behal¹⁾ hat die *Hydratation des Tolans* mittelst Schwefelsäure ausgeführt. — Das Tolan wurde in Portionen von je 2 g in 5 bis 10 g gewöhnliche Schwefelsäure eingetragen; die Mischung färbt sich dabei unter Wärmeentwicklung grün; ist die Lösung keine vollständige, so erhitzt man unter Umschütteln auf dem Wasserbade bis auf den Schmelzpunkt des Tolans, sodann wird die Lösung in Wasser gegossen, wonach man mit Wasserdampf destillirt. Das Tolan geht dabei langsam in eine weisse Substanz über, welche auf einem Filter gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt wird; aus 2 g Tolan werden circa $\frac{1}{2}$ g dieser Substanz erhalten, welche sich als *Desoxybenzoin* erwies. Die Hydratation mittelst Schwefelsäure ist demnach auch in der aromatischen Reihe anwendbar.

F. Krafft und J. Göttig²⁾ haben in Fortsetzung früherer Untersuchungen³⁾ über *hochmolekulare Benzolderivate* das *Hexadecylbenzol* und einige ähnliche Kohlenwasserstoffe noch etwas näher untersucht. *Hexadecylbenzol*, $C_{16}H_{33} - C_6H_5$, ist in kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 337. — ²⁾ Ber. 1888, 3180. — ³⁾ JB. f. 1886, 608.

und Ligroin leicht löslich; das spec. Gewicht (auf Wasser von 4° bezogen) ist $d_{27} = 0,8567$; $d_{99,2} = 0,8079$. — *Hexadecylphenol* (*Cetylphenol*)¹⁾ geht beim Erhitzen mit Jodäthyl und alkoholischem Kali auf 120° in *Hexadecylphenetol*, $C_{16}H_{33}-C_6H_4-OC_2H_5$, über, welches aus Weingeist in seideglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 43 bis 44° schmilzt; durch Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2), während 12 bis 15 Stunden im Oelbade bei 120°, wurde, nach Destillation des Productes im luftverdünnten Raume, *p-Aethoxybenzoesäure*, $p-C_2H_5-O-C_6H_4-CO_2H$, erhalten. — Aus Amidohexadecylbenzol wurde mittelst Acetylchlorid *Acet-hexadecylanilid*, $C_{16}H_{33}-C_6H_4-NH-C_2H_5O$, vom Schmelzpunkt 104 bis 104,5° dargestellt; es destillirt unter 15 mm bei circa 295°. — *o-Methylhexadecylbenzol*, $o-C_{16}H_{33}-C_6H_4-CH_3$, läßt sich aus Orthobromtoluol (34 g), Cetyljodid (48 g) und Natrium (10 g) beim Erhitzen auf circa 140° bereiten, vom Schmelzpunkt 8 bis 9° und Siedepunkt unter 15 mm bei 236,5 bis 239°; es ist übrigens dem Hexadecylbenzol sehr ähnlich. Das spec. Gewicht ist $d_{9,2} = 0,8676$; $d_{99} = 0,8072$. — *m-Methylhexadecylbenzol* läßt sich auf analoge Weise aus Metabromtoluol erhalten, vom Schmelzpunkt 11 bis 12°, dem Siedepunkt, unter 15 mm, 236,5 bis 237° und dem spec. Gewicht $d_{11} = 0,8617$; $d_{99,2} = 0,8029$; in seinen Eigenschaften ist es dem Isomeren völlig ähnlich. — *p-Methylhexadecylbenzol* bildet sich auf analoge Weise aus Parabromtoluol weit leichter und mit besserer Ausbeute als seine Isomeren; im geschmolzenen Zustande erstarrt es in großen, concentrisch krystallinischen, wellenähnlichen Gebilden, die bei 27,5° schmelzen und bei nicht zu tiefer Temperatur wieder erstarren, jedoch dann nicht mehr denselben Schmelzpunkt besitzen; *Hexa-* und *Octadecylbenzol* zeigen das gleiche Verhalten; die Benzolhomologen scheinen demnach in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen aufzutreten. *p-Methylhexadecylbenzol* siedet bei 239,5 bis 240° (15 mm) und besitzt das spec. Gewicht $d_{27,5} = 0,8499$; $d_{99} = 0,8027$; in rauchender Schwefelsäure gelöst, liefert es nach Eingießen in Eiswasser, Aufnehmen der Sulfosäure in Aether und Zusatz von

¹⁾ JB. f. 1886, 608.

Kochsalzlösung das *p*-methylhexadecylbenzolsulfosaure Natron, $C_{16}H_{33}-C_6H_5(CH_3)-SO_3Na$, in perlmutterglänzenden Blättchen, welches, durch Schmelzen mit Kalihydrat unter Zusatz von Wasser, bei 250° in *p*-Methylhexadecylphenol, $C_{16}H_{33}-C_6H_5(CH_3)-OH$, übergeht, das durch Destillation im Vacuum und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, gegen 62° schmilzt und bei 267 bis 268° (15 mm) siedet; mit Jodäthyl und alkoholischem Kali liefert diese das zugehörige *Phenetol*, welches bei $26,5$ bis 27° schmilzt. — Das geschmolzene *p*-Methylhexadecylbenzol wird durch Eintropfen in rauchende Salpetersäure leicht nitriert; das bei circa 40° schmelzende Mononitroproduct liefert, mit Zinnchlorür reducirt, Mono-amido-*p*-methylhexadecylbenzol, $C_{16}H_{33}-C_6H_4(CH_3)-NH_2$, welches bei circa 54° schmilzt, bei 264 bis 265° (15 mm) destillirt und eine langstrahlig krystallinische Masse bildet. — Durch Oxydation von *p*-Methylhexadecylbenzol mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.12) bei 120 bis 130° entstand *p*-Toluylsäure, indem die grössere Seitenkette abgespaltet wurde. — Dimethylhexadecylbenzol, 1,3,4- $C_6H_3(CH_3)_3-C_{16}H_{33}$, entsteht durch Erwärmen von Monobrom-*m*-xylol und Cetyljodid mit metallischem Natrium, wobei, wie in früheren Fällen, zunächst schwarzblaue Anlagerungsproducte und erst bei höherer Temperatur der Kohlenwasserstoff sich bildet, letzterer als farb- und geruchlose, grofskrystallinische Masse vom Schmelzpunkt $33,5^\circ$ und Siedepunkt $249,5$ bis 250° (15 mm); geschmolzen bildet der Kohlenwasserstoff eine bläulich fluorescirende Flüssigkeit. — Trimethylhexadecylbenzol, $C_6H_2[(CH_3)_3]_{1,3,5}-C_{16}H_{33} [6]$, aus Monobrommesitylen, Cetyljodid und Natrium unter den gewöhnlichen Erscheinungen gebildet, destillirt bei 258 bis $258,5^\circ$ (15 mm); die stabilere Modification scheint bei ca. 40° zu schmelzen, übrigens ist der Kohlenwasserstoff seinen vorgenannten Homologen völlig ähnlich. Schließlich besprechen Dieselben die bei den erwähnten Darstellungsweisen angewandte Natriumreaction, welche um so glatter verläuft, je grösser das angewandte Alkyljodid ist und namentlich in der Parareihe mit guter Ausbeute sich anwenden läfst, während sie bei Ortho- und Metaverbindungen, namentlich im Anfang der Reihe, oft viel zu wünschen übrig läfst, ja oft negatives Resultat liefert. In der Paraffinreihe ist die Ein-

wirkung von Natrium auf normal-primäre Alkyljodide als beste synthetische Methode für die Reindarstellung der höheren Normalparaffine zu empfehlen; auf secundäre Alkyljodide wirkt Natrium ungleich schwieriger ein; die Bindungsweise der Halogenatome übt auf den Verlauf der Natriumreaction überhaupt einen wesentlichen Einfluss aus. — Die erwähnten blauen Zwischenproducte sind bereits von früheren Forschern beobachtet¹⁾. Man muss in diesen Substanzen metallhaltige Producte sehen, welche z. B. nach der Gleichung $C_{10}H_{21}J + Na_2 = C_{10}H_{21}-Na_2-J$ gebildet werden; beim Erhitzen wird dann weiter das Natriumproduct zersetzt: $n C_{10}H_{21}Na_2J = (C_{10}H_{21}Na)_n + n NaJ$, analog mit den entsprechenden Processen bei der Einwirkung von Zink; als letzte Phase würde man $(C_{10}H_{21}Na)_n = n \cdot 2 C_{20}H_{42} + n \cdot 2 Na_2$ anzunehmen haben.

Pierre de Boissieu²⁾ hat eine neue Darstellung des Tetraphenyläthylens³⁾ angegeben; Friedel und Balsohn⁴⁾ haben früher constatirt, dass die Bromderivate des Diphenylmethans bei der Destillation eine partielle Zersetzung erleiden; Boissieu zeigt, dass diese Zersetzung die Bildung von Tetraphenyläthylen veranlasst; diese Verbindung wurde dann in folgender Weise dargestellt: Diphenylmethan, aus Benzylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen, wurde in einen mit aufsteigendem Kühler versehenen, langhalsigen Kolben gebracht. Das Kühlrohr ist am Ende umgebogen und mündet in Wasser, um den entwickelten Bromwasserstoff zu absorbiren; das Brom wird dann durch einen mit Hahn versehenen Trichter tropfenweise zugefügt; man arbeitet bei 150°; wenn die theoretische Brommenge eingebracht worden ist und die Entwicklung von Bromwasserstoff aufgehört hat, wird bis zum Kochen erhitzt; dabei fängt die Entwicklung des Gases wieder an, und man erhitzt nun, bis sie vollständig aufgehört hat; die Reaction ist die folgende: $2 [(C_6H_5)_2CHBr] = 2 HBr + (C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$. — Der nach dem Erkalten krystallinische Kolbeninhalt wird in eine Retorte

¹⁾ Vgl. Bouis, JB. f. 1854, 583; Wurtz, JB. f. 1855, 572 ff.; Fittig, JB. f. 1862, 416. — ²⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 681. — ³⁾ JB. f. 1870, 561. — ⁴⁾ JB. f. 1880, 493.

gebracht und destillirt, wobei man, aufser etwas unangegriffenem Diphenylmethan, oberhalb 360° einen gelblichen Körper erhält, der sich in dem Retortenhalse ansammelt; dieser Körper wird zweimal aus Benzol umkrystallisirt und liefert dann schöne, farblose, bei 220° schmelzende Krystalle von *Tetraphenyläthylen*, $C_{26}H_{20}$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohre bei 160 bis 190° gab diese Verbindung *Tetraphenyläthan*; sie addirt aber nicht direct Chlor, Brom oder Bromwasserstoff; Chlor und Brom liefern damit Substitutionsproducte; bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht daraus anfangs *Benzopinakon*, $(C_6H_5)_2C(OH)-C(OH)(C_6H_5)_2$, später *Benzophenon*. Die Ausbeute bei der erwähnten Darstellung ist 70 bis 80 Proc.

J. H. Ziegler¹⁾ berichtete gleichfalls (s. o.) über eine neue Synthese des *Tetraphenyläthylens*²⁾. Durch Erhitzen von Schwefel und *Diphenylmethan* in äquivalenten Mengen wird der erstere oberhalb 110° gelöst; nach bei 150° eingetretener vollständiger Lösung krystallisirt der Schwefel beim Erkalten in prächtigen Krystallen aus. Durch Erhitzen von 8 g Schwefel mit 20 g *Diphenylmethan* im Oelbade auf 240 bis 250° wird Schwefelwasserstoff entwickelt, welche Entbindung nach einigen Stunden sich verlangsamt; nach weiterem, mehrstündigem Erhitzen auf 170° entweicht noch mehr an Gas; zuletzt wird die Temperatur auf 290° gesteigert. Beim Erkalten erhält man nun einen schwarzbraunen, krystallinischen Kuchen, welcher nach dem Zerreiben mit 50 ccm Aether, Absaugen und Nachwaschen der zurückgebliebenen Krystalle mit Aether, 15 g eines grauweißen, krystallinischen Pulvers, welches bei 216° schmilzt, liefert. Nach Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff und zweimaliger Umkrystallisation aus Benzol erhält man *Tetraphenyläthylen*, $C_{26}H_{20}$, als schneeweiße, bei 221° schmelzende Nadeln, die in Aether nur wenig, in warmem Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen reichlich löslich sind. — Die Einwirkung des Schwefels auf *Diphenylmethan* unterscheidet sich demnach von derjenigen auf die bisher untersuchten Körper dadurch, daß derselbe nicht substituierend eintritt. — Auch die *Nitro*- und

¹⁾ Ber. 1888, 779. — ²⁾ JB. f. 1870, 561.

Amidoderivate sind untersucht worden. — Die neue Methode macht die Gewinnung des Tetraphenyläthylens einfacher und erlaubt auch Derivate zu untersuchen.

J. V. Spadi und W. Markownikow¹⁾ untersuchten den chemischen Charakter der Naphtene in dem kaukasischen Naphta; die Constitution der Naphtene blieb bisher unaufgeklärt, trotz der Darstellung verschiedener Derivate derselben; Beilstein und Kurbatow²⁾ fassen sie als *hexahydrogenisirte Benzolhomologe* auf; Markownikow und Oglobin³⁾ halten sie für einer neuen selbstständigen Reihe angehörig. Spadi und Markownikow beabsichtigten ihre Constitution durch Oxydation aufzuklären; neutrale Chamäleonlösung lieferte jedoch nicht befriedigende Resultate; Sie gingen dann zu Schwefel über. Octonaphten, vom Siedepunkt 118 bis 120°, wurde mit Schwefel auf 210 bis 220° im Rohre erhitzt; bei der Destillation des Reactionsproductes ging bis auf 3 bis 4 Proc. einer dicken Flüssigkeit Alles zwischen 118 bis 123° über; nach dem Erhitzen des Destillates mit Salpeterschwefelsäure am Rückflusskühler wurde beim Erkalten *Trinitro-m-xylol* krystallisirt erhalten; die davon getrennte Flüssigkeit lieferte nach zweimaligem Erhitzen mit Schwefel wieder diese Verbindung, von welcher im ganzen 3 Proc. erhalten wurden; daß die Ausbeute so gering war, wird aus Verlusten bei den Operationen und hauptsächlich aus der starken Verkohlung bei dem Erhitzen mit Schwefel erklärt; die Umwandlung des Octonaphtens in *m-Xylol* wird am besten erklärt, wenn man es als *Hexahydroxylol* auflöst, wenn auch molekulare Umlagerung nicht ausgeschlossen ist. Mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure in hermetisch geschlossenen Gefäße geschüttelt, bildet sich die *Mono- und Disulfosäure des m-Xylols*; die Frage, ob Benzol und dessen Homologen, wie die Verfasser früher nachgewiesen haben, als solche in den verschiedenen Naphtadestillaten anwesend sind, oder ob sie unter dem Einflusse der Schwefelsäure entstehen, beantworten Dieselben dahin, daß diese Kohlenwasserstoffe im Naphta bereits fertig vorhanden sind.

¹⁾ Chem. Centr. 1888, 97 (Ausz.). — ²⁾ JB. f. 1880, 435. — ³⁾ JB. f. 1883, 1757 f.

J. W. Schpady und Markownikow¹⁾ berichteten über *Hexanaphten*, C_6H_{12} , welches aus dem bei 69 bis 70° siedenden Antheil des kaukasischen Erdöles ausgeschieden war; diese Verbindung entspricht dem *Hexahydrobenzol*, das spec. Gewicht ist bei 0° 0,7598, bei 10° 0,7384; beim Schütteln mit rauchender Schwefelsäure gehen circa 30 Proc. des Hexanaphtens in eine Benzolsulfosäure über.

W. H. Perkin jun.²⁾ berichtete, als erstes Resultat einer Arbeit, betreffend die *Bildung geschlossener Kohlenstoffketten* in der *aromatischen Reihe*, über einige Derivate des *Hydrindonaphtens* und *Tetrahydronaphtens*. Von den Ketten $\overline{CH=CH-CH=CH-C-CH_2-C}$

und $\overline{CH-CH-CH=CH-C-CH_2-CH_2-C}$ wurden keine Derivate erhalten, dagegen gelang es, Derivate der Ketten $\overline{CH=CH-CH=CH-C-CH_2-CH_2-CH_2-C}$ und $\overline{CH=CH-CH=CH-C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C}$ zu bilden.

o-Xylol wurde zu dem Ende mit 2 Mol. Brom bei 125°³⁾ in *o*-Xylylenbromid⁴⁾ umgewandelt; dieses Bromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, hiernach mit *Aethylmalonat* und 2 Mol. Natriumäthylat in ätherischer Lösung digerirt, wobei es die Verbindung $C_6H_4<(CH_2)_2>C<(CO_2C_2H_5)_2$ lieferte; die in diesem Ester enthaltene Säure entspricht einem Kohlenwasserstoff, $C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ (*Hydrindonaphten*), welcher das Dihydrid eines unbekannten Kohlenwasserstoffs, $C_6H_4-CH_2-CH=CH$, ist; der letztere wird *Indonaphten* genannt, weil er zu Indol in demselben Verhältniss steht wie Naphtalin zu Chinolin; der erwähnte Ester ist dann *Hydrindonaphtendicarbonsäureäther*. Dieser kann durch Verseifung leicht in die Säure selbst überführt werden, welche bei der Destillation *Hydrindonaphtenmonocarbonäure*, $C_6H_4=(CH_2)_2=CHCO_2H$ ⁵⁾, und Kohlensäure liefert; direct aus der Mono-

¹⁾ Chemikerzeit. 1888, 1322; Chem. Centr. 1888, 1603 (Ausz.). — ²⁾ Chem. Soc. J. 53, 1. — ³⁾ Vgl. JB. f. 1884, 535. — ⁴⁾ Dasselbst. — ⁵⁾ JB. f. 1885, 1531 f.

carbonsäure liefs sich indess das Hydrindonaphten nicht erhalten. Derivate der zweiten oben erwähnten Kette wurden in folgender Weise dargestellt: *Aethylacetylentetracarboxylat* wird mit 2 Mol. Natriumäthylat in das *Dinatriumderivat*, $[\text{CNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, umgewandelt, welches bei der Digestion mit *o*-Xylylenbromid leicht *Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure* - Aethyläther, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{--CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{--CH}_2$, liefert; dieser Aether giebt mit weingeistigem Kali unter Verseifung und Verlust von 2 Mol. Kohlensäure das *Kalisalz der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{CO}_2\text{K})\text{--CH}(\text{CO}_2\text{K})\text{--CH}_2$, welches mit verdünnter Schwefelsäure die *Tetrahydronaphtalincarbonsäure* selbst liefert; diese Säure giebt beim Erhitzen leicht ihr *Anhydrid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--CHCO--O--CHCO--CH}_2$; wenn das *Silbersalz* der Säure destillirt wird, so erhält man das *Anhydrid* neben *Naphtalin*, Silber, Kohlensäure und Wasser, indem 2 Mol. des Salzes in Reaction treten. Aus 1 Mol. Orthoxylylenbromid und 2 Mol. des Mononatriumderivates des Aethylmalonats wurde nicht, wie erwartet war, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{--CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, sondern *Hydrindonaphtendicarbonsäure*-Aethyläther (S. 862), gebildet; wenn man dagegen das *Natriumderivat des Aethylmonochlormalonats* für die Reaction anwendet, erhält man *o*-Xylylendichlordimalonsäure-Aethyläther, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{.ClC}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, welcher, mit Zink und Essigsäure reducirt, *o*-Xylylendimalonsäure-Aethyläther, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{--CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, bildet. Wenn dieser Körper mit 2 Mol. Natriumäthylat behandelt wird, entsteht das *Dinatriumderivat*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{--CNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, welches mit einer ätherischen Jodlösung quantitativ in Jodnatrium und *Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäther* (siehe oben) umgewandelt wird. Ueber die Darstellung und Eigenschaften der erwähnten Verbindungen sei Folgendes bemerkt: *o*-Xylylenbromid wurde aus *Orthoxylol* (50 g) durch Erhitzen im Oelbade bis auf 125 oder 130° (nicht höher) in einem mit Rückflusskühler versehenen, grossen Kolben und langsamen Zusatz der berechneten Menge Brom (160 g) erhalten; nach beendigter Reaction wird das Rohproduct in einem Becherglase 24 Stunden stehen gelassen und die

Krystallmasse dann auf poröse Platten ausgebreitet. Die Ausbeute beträgt 85 bis 90 g. Zur Reinigung ist der Körper mit Chloroform zu waschen und daraus umzukrystallisiren. Die Krystalle schmelzen bei 93° , sind in ca. 5 Thln. Aether löslich, sind schön groß und glänzend, dem rhombischen System angehörend; $a : b : c = 0,8581 : 1 : 0,5014$, $P \propto P = (111), (110)$; die prismatischen Flächen untergeordnet. Durch Kochen mit überschüssiger Sodalösung entstand daraus *Phthalylalkohol*, $C_6H_4(CH_2OH)_2$ ¹⁾; die Bromatome sind demnach jedes in seiner Methylgruppe gebunden. Die Dämpfe des Bromids sind sehr irritirend, was man bei den Arbeiten mit dieser Substanz bemerken muß. *Hydrindonaphthendicarbonsäure* (siehe oben), wie oben angegeben dargestellt, krystallisirt aus Wasser in rhombischen, bei 199° schmelzenden Tafeln; die warme Lösung des Ammonsalzes liefert mit Silbernitrat einen amorphen, beim Stehen krystallinisch werdenden Niederschlag von dem *Silbersalz* $C_{11}H_8O_4Ag_2$. Bei rascher Destillation der Säure über der directen Flamme entsteht die *Hydrindonaphthenmonocarbonsäure* (siehe oben)²⁾. Diese Säure schmilzt bei 130° , destillirt beim starken Erhitzen unzersetzt, ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich aber in circa 120 Thln. siedendem Wasser; das *Silbersalz*, $C_{10}H_6O_2Ag$, ist ein dicker, weißer Niederschlag. Das *Dinatriumderivat des Arthylacetylentetracarboxylats* wurde durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit Natriumäthylat und Schütteln der Mischung mit 3 Vol. absolutem Aether gefällt, mit Aether-Wasser und zuletzt mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Verbindung liefert, mit wenig Alkohol und überschüssigem *Benzylchlorid* im Rohr auf 150° erhitzt, nach Behandlung des Productes mit Wasser, Ausschütteln des erhaltenen Oeles mit Aether, Trocknen der Aetherlösung und Verdampfen des Aethers, ein farbloses Oel, welches nach Verseifen mit alkoholischem Kali, Verdünnen mit Wasser, Abdampfen des Alkohols Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Extraction in

¹⁾ Hensert, JB. f. 1879, 504 (Phthalalkohol). — ²⁾ E. Scherck, JB. f. 1895, 1531.

20 Stunden mit reinem Aether, sowie Abdestillation des letzteren einen braunen Syrup lieferte. Dieser gab beim Erhitzen Kohlensäure und eine später krystallisirende Verbindung, die nach Waschen mit Chloroform sich als *Benzylbernsteinsäure* erwies. Die S. 863 erwähnte *Tetrahydronaphtalindicarbonsäure* ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich; in Chloroform, Alkohol und Aceton löst sie sich leicht; sie schmilzt bei 199° , indem sie in das *Anhydrid* übergeht. Dieses bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, ist wenig in Aether, besser in Alkohol und Chloroform löslich; aus heissem Aether krystallisirt es in grossen, vierseitigen, bei 184° schmelzenden Prismen; in kaltem Wasser ist es unlöslich, von heissem wird es langsam in die Säure übergeführt; werden die Dämpfe des Anhydrids durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so entstehen bedeutende Mengen von *Naphtalin*. Das *Silbersalz* der Säure, $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$, bildet einen amorphen, beim Stehen krystallinisch werdenden Niederschlag, der schnell vom Lichte angegriffen wird. Der S. 863 erwähnte *o-Xylylendichlordimalonsäureäther* ist ein dicker, beinahe farbloser Syrup, welcher bei langem Stehen grosse, farblose Krystalle bildet; er kann nicht durch Destillation gereinigt werden. — *o-Phenylendiacrylsäure*, $C_6H_4(CH=CH-COOH)_2$, wird aus der vorgenannten Verbindung durch Kochen mit weingeistigem Kali erhalten, wobei das Kalisalz sich bildet; beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der von Alkohol durch Destillation befreiten, wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in hellgelben Flocken aus, die durch Waschen mit Aceton, Lösung in Soda, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure beinahe weiss erhalten werden. Die Säure ist in Toluol, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether sehr wenig löslich und nur etwas mehr löslich in Aceton und Wasser; sie schmilzt bei 180° und sublimirt beim Erhitzen von kleinen Portionen unter bedeutender Zersetzung. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_8O_4Ag_2$, wie gewöhnlich aus Ammonsalz und Silbernitrat erhalten, ist farblos und unlöslich. Die Lösung der Säure in verdünntem Natron giebt mit Benzol und Permanganat¹⁾ einen Aldehyd, vielleicht

¹⁾ Vgl. Einhorn, JB. f. 1884, 1038.

Phthalaldehyd. *o*-Xylylendimalonsäure-Aethyläther, aus dem Chlorderivat, wie oben erwähnt, erhalten, ist ein farbloser, dicker, in Wasser unlöslicher, in Alkohol, Aether und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslicher Syrup, der mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung das *Dinatriumderivat*, $C_{22}H_{22}O_4Na_2$, als eine farblose, hygroskopische Masse liefert, welche mit Säuren augenblicklich die ursprüngliche Verbindung regenerirt. *o*-Phenylendipropionsäure, $C_6H_4=(CH_2-CH_2-COOH)_2$, wird durch Kochen von Aethylorthoxylylendimalonat mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Kali in einigen Stunden, Zusatz von Wasser, Abdampfen des Alkohols und Zufügen von verdünnter Schwefelsäure als gelblichweiße, flockige Masse, die nach Waschen mit heissem Chloroform und ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird, erhalten. Daraus krystallisirt sie in farblosen, mikroskopischen, bei circa 160 bis 162° schmelzenden Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$, ist weiß, amorph und unlöslich. *o*-Phenylendipropionsäure wird demnach bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf *o*-Phenylendiacylsäure gebildet. *Tetrabrom-o*-phenylendipropionsäure, $C_6H_4(CHBr-CHBr-COOH)_2$, aus Orthophenylendiacylsäure mit 2 Mol. Brom erhalten, ist in Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff und Chloroform wenig löslich; mit Wasser oder Alkohol gekocht, verliert sie Bromwasserstoff. Verschiedene Versuche, aus der genannten Säure durch Behandlung mit Kali *o*-Phenylendipropionsäure zu erhalten, gaben kein entschiedenes Resultat. — Schliesslich werden die Bedingungen für die oben erwähnte Bildung von Tetrahydronaphtalindicarbonsäure aus Aethylorthoxylylendimalonat, Natriumäthylat und Jod in ätherischer Lösung näher angegeben.

F. Stanley Kipping¹⁾ berichtete im Anschluss an die erwähnten Untersuchungen von Perkin²⁾ über *synthetische Bildung geschlossener Kohlenstoffketten* in der aromatischen Reihe. Wie es Perkin gelang, aus Orthoxylylöl zu Naphtalinderivaten zu gelangen, in welchen, wie bekannt, die zwei für beide Ringe gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome sich in der Orthostellung

¹⁾ Chem. soc. J. 53, 21. — ²⁾ Siehe oben, S. 862 ff.

befinden, suchte Kipping aus *m*- oder *p*-Xylol isomere *Naphtalinderivate* zu erhalten, welche die gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome in Meta- oder Parastellung enthalten. *m*-Xylol wurde in sein Bromid überführt, dieses in ätherischer Lösung mit Aethylchloromalonat und Natriumäthylat behandelt, wobei *m*-Xylylendichlordimalonsäure-Aethyläther gebildet wurde; der aus dieser Verbindung durch Reductionsmittel erhaltene *m*-Xylylendimalonsäure-Aethyläther lieferte in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat ein Dinatriumderivat, welches mit Jod oder Brom nicht, wie erwartet, ein Tetrahydro-*m*-naphtalinderivat lieferte; man erhält dagegen nach Hydrolyse des erhaltenen Productes *m*-Phenylendipropionsäure, $C_6H_4[CH_2[1]-CH_2[3]-COOH]_2$, welche sich von dem hypothetischen Metanaphtalinderivat durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Auch mit *p*-Xylol als Ausgangspunkt wurde kein Paranaphtalinderivat erhalten, sondern *p*-Phenylendipropionsäure. In der aromatischen Reihe kann keine Substanz gebildet werden, in welcher ein Ring an den Benzolring in anderer Stellung als der Orthostellung gebunden ist. Aus den erwähnten Meta- und Paraphenylendipropionsäuren ließen sich keine Anhydride erhalten, welche einen geschlossenen Ring in der Meta- und Parastellung enthalten würden; auch die aus Meta- oder Paraxylylencyanid dargestellten Phenylendiacetsäuren lieferten keine Anhydride. *m*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_{2[1,3]}$, ist früher von Colson¹⁾ dargestellt; Kipping stellt die Verbindung aus einer mit der von Perkin für die Orthoverbindung gegebenen analogen Methode dar; die Krystalle werden aus Petroleum umkrystallisirt und sind dann rein und farblos; der Schmelzpunkt ist 77°, ihre Dämpfe sind irritirend. *m*-Xylylendichlordimalonsäure-Aethyläther, $C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2C_2H_5)]_2$, aus Aethylchloromalonat und Natriumäthylat in ätherischer Lösung beim Zusatz von fein gepulvertem Metaxylylenbromid nach dem Schütteln, vorsichtigen Erhitzen im Wasserbade, Zusatz von Wasser, Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestilliren des Aethers als dickes, gelbliches Oel erhalten, erstarrt

¹⁾ JB. f. 1884, 537.

nicht über Schwefelsäure im Vacuum. *m*-Xylylendimalonsäure-Aethyläther, $C_6H_4=[CH_2-CH(CO_2C_2H_5)]_2$, durch Reduction des Chlorsubstitutionsproductes mit Zinkstaub und Eisessig erhalten, wird durch Zersetzen seines Natriumderivates mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt; es bildet ein dickes, farbloses Oel, welches nicht krystallisirt und in Aether, Alkohol, Essigsäure etc. löslich, aber in Wasser unlöslich ist. Sein *Natriumderivat*, $C_{22}H_{28}Na_2O_4$, ist ein weißer, fester, sehr hygroskopischer Körper, der an der Luft bald zersetzt wird. Die oben erwähnten Versuche, aus dieser Verbindung ein Metanaphtalinderivat zu erhalten, werden ausführlich beschrieben. *m*-Xylylendimalonsäure, $C_6H_4[CH_2-CH(CO_2H)]_2$, wird aus ihrer oben erwähnten rohen Aethylverbindung durch Kochen mit überschüssigem, methylalkoholischem Kali, Abdestillation des Alkohols, Abdampfen zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Wasser, Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure, Filtriren und zehnmaliges Ausschütteln des Filtrats mit Aether, nach Abdestillation des letzteren, als braunes, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Oel erhalten. *m*-Phenylendipropionsäure, $C_6H_5=(CH_2-CH_2-CO_2H)_2$, läßt sich durch Erhitzen der eben erwähnten Säure unter Abgabe von 2 Mol. CO_2 darstellen; man erhitzt diese Säure entweder für sich in einer kleinen Flasche im Metallbade, zuletzt bis auf 180° , oder man erhitzt die Säure mit 3 Vol. Wasser im Rohr eine Stunde auf 100 bis 120° , öffnet nach dem Erkalten das Rohr und erhitzt weiter bis auf 150° und zuletzt bis auf 180° ; die nach dem Erkalten erhaltene krystallinische Masse wird nach Ausbreiten auf porösen Platten in kochendem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Metaphenylendipropionsäure krystallisirt dann in farblosen, schönen Tafeln, die bei 146 bis 147° schmelzen und sich in Alkohol wie Aether leicht lösen, während sie in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind. Aus einer neutralen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat wird das *Silbersalz* als weißer Niederschlag erhalten; eine weiße *Bleiverbindung*, blaugrüne *Kupferverbindung* und weiße krystallinische *Zinkverbindung* werden aus den resp. löslichen Metallsalzen mit dem Ammonsalz gewonnen. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl in ätherischer Lösung wird beim Erhitzen auf

Rückflusskühler, nach Abfiltriren des Jodsilbers und Abdestilliren des Aethers, der *Methyläther* der genannten Säure als ein dickes, farbloses Oel erhalten, welches bald zu einem Krystallkuchen erstarrt; die Krystallmasse ist nach Ausbreiten auf porösen Platten aus verdünntem Methylalkohol umzukrystallisiren; man erhält dabei farblose, in Aether, Alkohol und Benzol sehr leicht lösliche, in kaltem Methylalkohol schwer lösliche Tafeln, die bei 51° schmelzen und, in kleinen Mengen erhitzt, bei hoher Temperatur beinahe ohne Zersetzung destilliren. Der *Aethyläther* wird analog dargestellt; er bildet ein bei 247 bis 250° (60 mm) siedendes Oel. *p*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, analog der Metaverbindung aus Paraxylo! erhalten, wirkt auf die Schleimhäute sehr irritirend. *p*-Xylylendichlordimalonsäure-Aethyläther, $C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2$, analog der Metaverbindung aus dem Bromid erhalten, bildet ein dickes, bräunliches Oel, welches nach dem Stehen krystallinisch erstarrt; aus Alkohol umkrystallisirt, wird der Aether in großen, farblosen, sechsseitigen Tafeln erhalten, die bei 86 bis 87° schmelzen und in Wasser unlöslich, in anderen neutralen Lösungsmitteln jedoch löslich sind. *p*-Xylylendimalonsäure-Aethyläther, $C_6H_4[CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$, aus dem Chlorderivat durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten, bildet ein gelbliches Oel, welches nach einigen Tagen über Schwefelsäure im Vacuum farblose Krystalle liefert, die auf porösen Platten mit sehr wenig Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Die Verbindung ist eine feine, weiße, krystallinische Substanz, die bei 51° schmilzt und in Aether leicht, in Alkohol weniger, jedoch in Wasser nicht löslich ist. Mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung entsteht daraus ein *Dinatriumderivat*, $C_{22}H_{28}Na_2O_8$, als weiße, hygroskopische Masse, welche mit Wasser oder Feuchtigkeit den Aether regenerirt. Die erwähnten Versuche, aus dieser Verbindung ein Tetrahydropararnaphthalinderivat zu erhalten, werden ausführlich beschrieben. *p*-Xylylendimalonsäure, $C_6H_4[CH_2.CH(COOH)_2]_2$, aus dem Ester durch Hydrolyse erhalten, bildet nach Erhitzen mit Wasser und wenig Thierkohlen, Filtriren der Lösung und Abdampfen über Schwefelsäure im Vacuum ein fein krystallinisches Pulver. Sie schmilzt bei

circa 195° unter CO_2 -Entwicklung, die Masse wird wieder fest, indem *p*-Phenylendipropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_4=(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COOH})_2$, gebildet wird. Diese Säure ist jedoch am besten analog der entsprechenden Metaverbindung darzustellen; sie schmilzt bei 223 bis 224°, ist beinahe unlöslich in Wasser und mäßig löslich in kaltem Methyl- oder Aethylalkohol; die Lösungen der Ammonsalze dieser und der vorgenannten Säure geben mit Metalllösungen Niederschläge; die Paraphenylendipropionsäure lieferte kein Anhydrid. Der Methyläther dieser Säure, aus dem Silbersalz, in Aether aufgeschlemmt, durch Erhitzen mit Jodmethyl erhalten, bildet eine weisse, krystallinische Masse, die in kaltem Methylalkohol wenig löslich ist, jedoch aus heissem Methylalkohol in schönen, glänzenden, bei 115° schmelzenden Tafeln krystallisirt. *p*-Phenylendiäcrysäure, $\text{C}_6\text{H}_4=(\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_2$ ¹⁾, entsteht analog dem Orthoderivat²⁾ beim Erhitzen von Aethyl-*p*-xylylendichloridmalonat mit alkoholischem Kali, indem Chlorwasserstoff und Kohlensäure abgespalten werden. Ihre Eigenschaften sind von Loew³⁾ beschrieben. — *m*-Xylylencyanid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CN})_2$, aus einer Lösung von Metaxylylenbromid in wenig überschüssigem Alkohol und der berechneten Menge Cyankalium in wässriger Lösung beim Erhitzen am Rückflusskühler, Abdestillation des Alkohols und Fällung mit Wasser als braunes Oel erhalten, wird über Chlorealcium getrocknet und im Vacuum fractionirt; das dabei erhaltene farblose Oel erstarrt alsbald krystallinisch beim Erkalten, schmilzt bei 28 bis 29° und siedet bei 305 bis 310° (300mm). Das Cyanid ist in Wasser und Petroläther unlöslich, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich. *m*-Phenylendiäcetsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, aus dem rohen Metaxylylencyanid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Wasserbade, Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure (nach Abdestillation des Alkohols und Lösung des Rückstandes in Wasser) und wiederholtes Ausschütteln mit Aether, nach Verdampfen des letzteren in gelben, krystallinischen Krusten erhalten, bildet, aus Wasser umkrystallisirt,

¹⁾ Loew, JB. f. 1885, 1302. — ²⁾ Siehe Perkin, diesen JB., S. 865. —

³⁾ A. a. O.

farblose Nadeln. Die Säure schmilzt bei 170°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, aber beinahe unlöslich in Petroleum und Chloroform. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8Ag_2O_4$, ist weiß und amorph; die Säure lieferte, wie erwähnt, kein Anhydrid. *p-Xylylencyanid* wird, neben einer harzartigen Substanz, aus dem Bromid und Cyankalium erhalten; es bildet nach Krystallisation aus Aether farblose, dreiseitige Prismen, die bei 96° schmelzen. *p-Phenylendiäcetsäure*, $C_8H_4(CH_2COOH)_2$, aus dem erwähnten Cyanid durch Hydrolyse erhalten, bildet, aus Wasser (mit wenig Alkohol) umkrystallisiert, feine, farblose, in Alkohol leicht, in Wasser und Aether weniger lösliche, bei 240 bis 241° schmelzende Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_4Ag_2O_4$, ist eine weiße, amorphe Masse. Die Säure liefert beim Erhitzen kein Anhydrid. — In einem Anhang berichtet Kipping über die *Darstellung von Isophthalsäure*¹⁾. *m-Xylylendiäthyläther*, $C_8H_4(CH_2OC_2H_5)_2$, wurde aus rohem Metaxylylendibromid durch Kochen mit alkoholischem Kali erhalten; der dabei gebildete rohe Aether liefert, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure behandelt, *Isophthalsäure* in quantitativer Ausbeute. Der rohe Aether enthält noch Brom und kann durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure gereinigt werden; die reine Verbindung siedet bei 246 bis 247° (712 mm) und wird bei 0° nicht fest. Die entsprechende Orthoverbindung wurde von Leser²⁾ dargestellt. Die Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumdichromat auf den Metaxylylendiäthyläther ist sehr energisch; die Säure muß daher langsam zugefügt werden; um die ausgeschiedene unreine Isophthalsäure zu reinigen, wird sie in Sodalösung gelöst und wieder mit Schwefelsäure gefällt.

H. G. Colman und W. H. Perkin jun.³⁾ berichteten über *Pentamethylenderivate*. Früher hat W. H. Perkin jun.⁴⁾ eine Methode angegeben, mit deren Hülfe man leicht eine Synthese des fünfgliederigen Kohlenstoffringes bewerkstelligen kann; die damals gegebene Methode war etwas umständlich, weil es nicht

¹⁾ Vgl. Fittig, JB. f. 1867, 697. — ²⁾ JB. f. 1884, 536. — ³⁾ Chem. Soc. J. 53, 185. — ⁴⁾ JB. f. 1885, 1418.

möglich war, ein Tetramethylenbromid von der Formel $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ zu erhalten, welches mit Natriummalonsäureäther direct Pentamethylderivate liefern würde. Es ist aber seitdem gelungen, ein ähnlich construirtes Dibromid, das *Methyltetramethylenbromid*, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$, zu erhalten, welches mit Natriummalonsäureäther erhitzt, in fast quantitativer Ausbeute *Methylpentamethylderivate* liefert; das genannte Bromid wurde durch Reduction von *Acetopropylalkohol* (Freer und Perkin)¹⁾, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, mit Natriumamalgam und Behandlung des dabei entstandenen Glycols mit Bromwasserstoff, in fast quantitativer Ausbeute erhalten; daß der Acetopropylalkohol die angeführte Constitution besitzt, wurde durch seine Ueberführung in *Lärolinsäure* bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure bewiesen. Das Methyltetramethylenbromid bildet ein schweres, farbloses, stark unangenehm riechendes, bei 145 bis 147° (150 mm) siedendes Oel, welches sich an der Luft und dem Licht dunkel färbt. Durch Einwirkung von Natriummalonsäureäther auf dieses Bromid entsteht *Methylpentamethylenedicarbonsäure-Aethyläther*, $\text{CH}_2[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CH}_2-]$, welcher ein bei 243 bis 244° siedendes, dickes, farbloses, eigenthümlich riechendes Oel bildet und beim Verseifen mit alkoholischem Kali die entsprechende *Methylpentamethylenedicarbonsäure* liefert, die aus Aether in großen, glänzenden, bei 173 bis 175° unter Zersetzung schmelzenden Prismen krystallisirt; oberhalb der Schmelztemperatur zerfällt sie in Kohlensäure und *Methylpentamethylenmonocarbonsäure*, $\text{CH}_2[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2-]$. Die *Dicarbonsäure* ist ferner in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich; ihr *Silbersalz* wurde aus der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten. Die *Monocarbonsäure* ist eine stark nach Valeriansäure riechende, bei 219 bis 219,5° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 1,02054 (15 15°); sie wird von Brom nicht in der Kälte, sondern bei 110° unter Entwicklung von Bromwasserstoff angegriffen und ist demnach eine gesättigte Verbindung. Ihre magnetische

¹⁾ JB. f. 1886, 1334.

Rotation wurde bei $24,1^{\circ}$ gefunden; spec. Rotation $0,9873$, molekulare Rotation $6,914$; die Verbindung hat nur schwach saure Eigenschaften. Die Lösung des Ammonsalzes wird beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum in Ammon und freie Säure zersetzt; das *Silbersalz* bildet eine amorphe Fällung; das *Baryumsalz*, aus Barytwasser und der Säure erhalten, erscheint als ein farbloser, nicht krystallisirbarer Syrup. — Durch Einwirkung von *Methyltetramethylen dibromid* auf Natriumacetessigäther entstand nicht, wie bei der analogen Einwirkung des Trimethylenbromids¹⁾, ein sauerstoffhaltiger Ring, sondern in fast quantitativer Ausbeute der bei 237 bis 238° siedende *Acetylmethylpentamethylencarbonsäure-Aethyläther*, $(1, 2, 1)$, $\text{CH}_2[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{COCH}_3, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-]$; dieser Ester bildet ein dickes, farbloses, bei 237 bis 238° siedendes Oel von starkem, nicht unangenehmem Geruch; er zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in *Methylpentamethylencarbonsäure*, $(2, 1)$ $\text{CH}_2[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}_2-]$ und *Methylpentamethylenmethylketon*, $\text{CH}_2[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{COCH}_3)-\text{CH}_2-]$. Die letztgenannte Verbindung ist eine farblose, pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 170 bis 171° siedet und sich leicht mit Phenylhydrazin sowie mit Hydroxylamin verbindet; sie löst sich mit einiger Schwierigkeit in Natriumdisulfit, hat das spec. Gewicht $d_{4/4^{\circ}} = 0,9222$, $d_{15/15^{\circ}} = 0,9136$ und die magnetische Rotation: spec. Rotation $1,0441$, molekulare Rotation $8,019$ bei 18° . Durch Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid erhielt Freund²⁾ ein Gas, welches wahrscheinlich Trimethylen war; Colman und Perkin haben analog durch Einwirkung von Natrium auf *Methyltetramethylenbromid* *Methyltetramethylen*, $\text{CH}_2[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$, erhalten; es ist eine sehr flüchtige Substanz, die bei 39 bis 42° siedet und den Paraffinen ähnlich riecht; der Kohlenwasserstoff ist mit dem Amylen isomer.

P. C. Freer und W. H. Perkin jun.³⁾ haben zur synthetischen *Bildung geschlossener Kohlenstoffketten* einige *Derivate des*

¹⁾ JB. f. 1886, 1332. — ²⁾ JB. f. 1881, 347; f. 1882, 400. — ³⁾ Chem. soc. J. 53, 202.

Hexamethylens untersucht; der aus der Methyldehydrohexoncarbonsäure beim Kochen mit Wasser erhaltene *Acetobutylalkohol*¹⁾ giebt durch Reduction mit Natriumamalgam das entsprechende δ -Hexylenglycol, welches beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure quantitativ *Methylpentamethylen dibromid*, $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$, liefert; dieses Bromid giebt mit Natriummalonsäureäther den bei 260 bis 265° siedenden *Methylhexamethylen dicarbonsäure - Aethyläther*, $(2, 1, 1) \text{CH}_2 [-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]$. Das *Methylpentamethylen dibromid* wurde in größeren Quantitäten durch einstündiges Erhitzen von δ -Hexylenglycol mit 5 Vol. concentrirter Bromwasserstoffsäure am Rückflusskühler unter Zuleitung von Bromwasserstoff, Erkalten, Verdünnen mit Wasser und Extraction des gefällten Bromids mit Aether, danach Trocknen der Aetherlösung und Abdestilliren des Aethers als Rohproduct erhalten; dieses wird unter 100 mm Druck fractionirt; das reine Product siedet dann bei 153 bis 154° (100 mm). Der *Methylhexamethylen dicarbonsäureäther*, aus diesem Bromid (21 g) mit Aethylmalonat (30 g) und einer Lösung von Natrium (44 g) in absolutem Alkohol (50 g) gewonnen, bildet ein dickes, farbloses Oel; bei der Darstellung entstehen zugleich größere Mengen einer höher siedenden Substanz. Die freie *Methylhexamethylen dicarbonsäure* (2, 1, 1) wurde durch Verseifung der Aethylverbindung mit alkoholischem Kali, Zersetzung der Kaliverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln der Säure mit Aether, sowie Abdampfen und Umkrystallisation des Rohproductes aus Wasser als sandig krystallinisches Pulver, welches bei 147° schmilzt, erhalten. Bei 200° zerfällt sie in Kohlensäure und *Methylhexamethylenearbonsäure*, $(2, 1) [-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{COOH}) - \text{CH}_2 -]$; diese bildet eine widerlich riechende, farblose, bei 235 bis 236° siedende Flüssigkeit, welche in ihren Eigenschaften der Methylpentamethylenearbonsäure (S. 872) sehr ähnlich ist; spec. magnetische Rotation bei 18° 1,0085; molekulare Rotation bei 18° 7,975; $D_{4/4^\circ}$ 1,0079; $D_{15/15^\circ}$ 0,99082 (W. H. Perkin sen.); sie ist eine schwächere Säure als die Methylpentamethylenearbonsäure.

¹⁾ JB. f. 1886, 1332.

Ihr Silbersalz, $C_7H_{13}-CO_2Ag$, wurde dargestellt. *Brommethylpentamethylenacetessigsäure-Aethyläther*, $(CH_3CO)-CH(CO_2C_2H_5)-CH-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Br(?)$, aus Methylpentamethylen-dibromid (24,5 g), Aethylacetoacetat (13 g) und einer Lösung von Natrium (2,3 g) in absolutem Alkohol (30 g) nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade, Abdestillation des Alkohols, Zusatz von Wasser, Ausschütteln des Niederschlages mit Aether u. s. w., sowie Abdestillation des Aethers als farbloses Oel erhalten, besitzt einen unangenehmen Geruch, wird an der Luft braun und giebt beim Erhitzen Bromwasserstoff ab. Mit Natriumäthylat gekocht, wird daraus ein bromfreies, bei 255 bis 260° siedendes Product gebildet, welches vielleicht mit dem nachstehenden Acetylmethylhexamethylenearbonsäureäther identisch ist. Durch Einwirkung von Methylpentamethylen-dibromid auf Natriumacetessigäther wurde in fast quantitativer Ausbeute *Methylacetylhexamethylenearbonsäure-Aethyläther*, $CH_3[-CH_2-CH(CH_3)-C(C_2H_5O, COOC_2H_5)-CH_2-CH_2-]$, erhalten, welcher bei 255 bis 257° siedet und ein dickes, farbloses Oel bildet, welches dem Pentamethylen-derivat in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Wie die Pentamethylen-Verbindung liefert auch er beim Kochen mit alkoholischem Kali *Methylhexamethylenearbonsäure*, $CH_3[-CH_2-CH(CH_3)-CH(COOH)-CH_2-CH_2-]$ und *Methylhexamethylenmethylketon*, $CH_3[-CH_2-CH(CH_3)-CH(COCH_3)-CH_2-CH_2-]$; die letztgenannte Verbindung bildet das Hauptproduct der Zersetzung und ist ein farbloses, bewegliches, nach Pfeffermünzöl riechendes, bei 197 bis 200° siedendes Oel; die erstgenannte *Methylhexamethylenearbonsäure* wurde nur in kleinen Mengen erhalten; sie siedet bei 234 bis 235° und ist mit der aus der Methylhexamethylen-dicarbonsäure erhaltenen Säure identisch. Bei der Einwirkung von Natrium auf *Methylpentamethylen-dibromid* wurde ein mit den Hexylenen C_6H_{12} isomerer, bei 70 bis 71° siedender Kohlenwasserstoff erhalten.

Dieselben¹⁾ berichteten über die *Synthese von Heptamethylen-derivaten*. Aus Natriummalonsäureäther und Methylpenta-

¹⁾ Chem. soc. J. 53, 215.

methylen dibromid wurde außer Methylhexamethylen dicarbonsäure-äther (S. 874) eine beträchtliche Menge eines hochsiedenden Oeles erhalten, welches das einfache Product der Einwirkung von 1 Mol. des Bromids auf 2 Mol. Natriummalonsäureäther darstellt und als „*Isoheptantetracarbonsäure-Äthyläther*“, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, bezeichnet wird; das rohe Oel destillirt unter 60 mm Druck zwischen 265 bis 285°; nach Fractioniren siedet das reine Product bei 273 bis 276° als ein dicker, farbloser Syrup, der in Aetherlösung mit Natriumalkoholat eine gelblichweiße Natriumverbindung liefert. Mit alkoholischem Kali gekocht, wird der Ester hydrolysiert und liefert *Isoheptantetracarbonsäure*, welche beim Erhitzen bis auf 200° 2 Mol. Kohlensäure abspaltet und *Methylazelaensäure*, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$, bildet; der *Äthyläther* dieser Säure wurde durch Lösen der rohen Säure in Alkohol, Sättigung mit Salzsäure und Zusatz von Wasser erhalten und stellte nach dem Lösen in Aether und Fractioniren ein dickes, bei 212 bis 215° (100 mm) siedendes Oel vor. Dieses lieferte durch Verseifen mit Kali in Methylalkohol, Zusatz von Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die reine Säure, die nach dem Verdunsten des Aethers und Stehen über Schwefelsäure in bei 44° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Die Säure ist in heißem Wasser leicht löslich; beim Erkalten scheidet sie sich ölig ab; ebenso ist sie in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, kann aber aus diesen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden; sie ist mit *Sebacinsäure* (Schmelzpunkt 177°) und *Heptylmalonsäure* (Schmelzpunkt 97 bis 98°) isomer. Das *Silbersalz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Ag}_2\text{O}_4$, aus der mit Ammon neutralisirten Säure und Silbernitrat gefällt, bildet eine weißc. amorphe Masse. Die neutrale Ammoniumsallzlösung liefert mit Chlorealcium erst nach dem Erhitzen ein weißes Kalksalz, mit Kupfersulfat einen blaugrünen, mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag; auch mit Zink-, Nickelsulfat und Kobaltnitrat bringt sie in der Hitze Niederschläge hervor. *Isoheptantetracarbonsäure-äther* giebt ferner in ätherischer Lösung mit Natrium eine gelbe, flockige Natriumverbindung, welche jedoch mit Brom keinen Methylheptamethylen tetracarbonsäureäther lieferte. Die Existenz

eines siebengliedrigen Kohlenstoffringes wird daher unwahrscheinlich gemacht.

W. Roser¹⁾ berichtete über *Derivate des Indens* und deren Bildungsweisen. Nach Zincke's²⁾ Beobachtungen entsteht aus Dichlor- β -naphthochinon ein fünfgliedriger Atomcomplex, welcher ein Derivat des Kohlenwasserstoffs, $C_6H_4-CH_2-CH=CH$, bildet und die Formel $C_6H_4(-CO-CCl=CCl-)$ besitzt; diese Verbindung kann als ein von einer Dichlorzimmts ure sich ableitendes Keton aufgefasset werden. Wie Diphenyl-o-carbonsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Diphenylenketon unter Wasserverlust liefert (Gr be und Aubin³⁾, reagirt die Schwefelsäure auch auf Dibromzimmts ure: $C_6H_4-CBr=CCl-CO\ OH \div H_2O = C_6H_4(-CBr=CCl-CO-)$; da die Carbonylgruppe leichter als das Carboxyl bei Condensationen den Wasseraustritt vermittelt, ließ sich, wie zu erwarten war, eine analoge Wirkung der Schwefelsäure auf Benzylaceton und Benzylacetessigs ure beobachten⁴⁾. Nach einer Zusammenstellung der Beobachtungen, welche den Kohlenwasserstoff $C_6H_4(-CH_2-CH=CH-)$ und seine Derivate betreffen, sch lagt Roser folgende abgekürzte Bezeichnungen vor: $C_6H_4(-CH_{2[\alpha]}-CH_{[\gamma]}=CH_{[\gamma]}-)$, *Inden*; $C_6H_4(-CH_2-CH_2-CH_2-)$, *Hydrinden*; $C_6H_4(-CO_{[\alpha]}-CH_{[\gamma]}=CH_{[\gamma]}-)$, *Indon*; bei den Derivaten bezeichnen die Buchstaben α , β , γ die in den Formeln mit ihnen versehenen Kohlenstoffatome. Auch eine aus Phenylpropionsäure und Chlor erhaltene *Dichlorzimmts ure* geht mit concentrirter Schwefelsäure in ein Indenderivat über; ebenso die Monobromzimmts ure von dem Schmelzpunkt 120 ; dagegen verhalten sich die folgenden Körper indifferent gegenüber Schwefelsäure bei gelinder Temperatur, oder sie werden in anderer als der Indenrichtung verändert: *Monobromzimmts ure* (Schmelzpunkt 130 bis 131 ), *Dibromzimmts ure* (Schmelzpunkt 139 ), *Monochlorzimmts ure* (Schmelzpunkt 140 ), *Benzoylessig ther*, *Phenylbrenztraubensäure*, *Benzylmalons ure ther*, *Hydrozimmts ure*, *Phenylbernsteins ure*, *Phenylloxallessig ther*, *Benzalmalon-*

¹⁾ Ann. Chem. 247, 129. — ²⁾ JB. f. 1886, 1678; f. 1887, 1487 ff. — ³⁾ JB. f. 1887, 2119 f. — ⁴⁾ Vgl. Roser, JB. f. 1887, 793 f.

säure und Benzoylbrenztraubensäureäther; daß die verschiedenen Halogenderivate der Zimmtsäure sich trotz ihrer gleichartigen Zusammensetzung so verschieden verhalten, wie oben angeführt, wird durch Wislicenus' Theorie¹⁾ der räumlichen Isomerie nicht vollständig erklärt, wie Roser näher erörtert. Auch Alkohole scheinen sich zu Indenderivaten condensiren zu können. Schließlich weist Roser auf die Analogien in der Bildung von Indol-, Cumaron- und Indolderivaten hin.

J. W. Brühl²⁾ untersuchte Terpene und deren Abkömmlinge, indem er speciell ein vergleichendes Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen anstellte. Das Verhalten der Terpene gegen den polarisirten Lichtstrahl läßt sich nicht nur zur Feststellung ihrer Identität und Herkunft benutzen, sondern giebt auch wichtige Aufschlüsse betreffs der Structurverhältnisse. Das Drehungsvermögen läßt sich bei den Terpenen sehr allgemein als qualitatives Merkmal anwenden; da dieselben Terpene aber verschiedene Zahlen für das Drehungsvermögen je nach der Darstellungs- und Reinigungsart liefern, läßt dieses sich nicht als quantitatives Untersuchungsmittel verwenden. Besonders wichtig für chemische Zwecke ist die Molekularrefraction, besonders wenn die Refractionsconstante $\frac{(n^2 - 1)}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ benutzt wird, worin für n der Brechungsindex für die Fraunhofer'sche Linie C , zusammenfallend mit dem Strahl α des Wasserstofflichtes, eingeführt wird. In einer der Abhandlung beigelegten großen Tafel sind alle für die Terpenverbindungen in Betracht kommenden physikalischen Constanten zusammengestellt worden; eine Vergleichung dieser Constanten bestätigt die früher von Gladstone³⁾, neuerdings von Wallach betonte Thatsache, daß in der Terpenreihe keineswegs so viele Isomeriefälle vorkommen als früher angenommen. Eine solche Vergleichung zeigt, daß mit dem Citren (Limonen) die Kohlenwasserstoffe aus den Fruchtschalen der Orangen, aus Nerolöl, aus „Essence de petit grain“, aus Cedratöl und Bergamotöl, aus

¹⁾ JB. f. 1886, 35. — ²⁾ Ber. 1888, 145. — ³⁾ JB. f. 1864, 545.

bei 175° destillirenden Theil des *Kümmel*-, *Dill*-, *Hollunder*-*en*- und *Muscatnufsöles* identisch sind; das spec. Gewicht bei 175° schwankt hier nur zwischen 0,844 bis 0,847; der Brechungsindex n_D differirt nur zwischen 1,465 und 1,47 bei 20°; doch ist der Kohlenwasserstoff des *Muscatöles* etwas grössere Dichte und Brechungsindex, wahrscheinlich weil er ein sauerstoffhaltiges Terpene enthält; das spezifische Brechungsvermögen schwankt nur zwischen 0,326 und 0,331. Die Existenz eines *Citrentetrabromids* beweist für die Anwesenheit zweier Aethylengruppen im *Citren*; bis jetzt ist bisher das Citren nicht aus dem Bromid regenerirt worden, und ist es demnach nicht abgemacht, daß bei der Bromirung eine Isomerisation stattgefunden hat, wie es bei der Verbindung mit 2 Mol. HCl nachgewiesen ist. Die theoretische Molekulargewichtszahl stimmt indessen mit der für einen zwei Aethylengruppen enthaltenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}F_2$ (45,00) gut überein und beweist, daß das Citren zwei Aethylengruppen enthält. Eine dieser Gruppen bilden die mit dem Dipenten identischen Kohlenwasserstoffe *Kautschin* (Diisopren), *Isoterebenten* (aus französischem Terpentinöl) und *Cascarillaöl*; die physikalischen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe stimmen mit einander und mit denen des Citrens nahe überein; das optische Drehungsvermögen ist jedoch bei der Dipentengruppe; diese enthält auch zwei Aethylengruppen und hat die Surationsformel $C_{10}H_{16}F_2$. *Isoterpene*, aus rechtsdrehendem, russischem Terpentinöl, ähnelt in seinem physikalischen Verhalten vollkommen dem *Citren*, hat die Surationsformel $C_{10}H_{16}F_2$ und ist jedenfalls ein dem Citren verwandtes Terpene, wahrscheinlich ein Stellungsisomeres. *Terpinolen* besitzt vermuthlich die Surationsformel $C_{10}H_{16}F_2$. *Sylvestren* enthält seiner Additionsfähigkeit nach wahrscheinlich zwei Aethylengruppen; das gefundene molekulare Brechungsvermögen erreicht aber nicht vollkommen den der Surationsformel $C_{10}H_{16}F_2$ entsprechenden Betrag; es ist daher wahrscheinlich, daß das Präparat (Gladstone) mit dem isomeren Australen, welches geringeres Refractionsvermögen besitzt, verunreinigt war. Das spec. Gewicht des Sylvestrens ist nach Atterberg 0,865, während alle anderen bei 175° siedenden Terpene die Dicht-

hydride bilden, das spec. Gewicht 0,846 besitzen. Die *Pinene*, welche zwischen 155 bis 160° sieden, differiren nur in dem Drehungsvermögen von einander; *Terebenthen* ist linksdrehend, *Australen* rechtsdrehend; mit diesen Pinenen ist die große Mehrzahl der zwischen 155 bis 160° siedenden Terpene physikalisch und chemisch isomer; die Dichte ist 0,856 bis 0,863 bei 20°, nur für *Salbei-* und *Petersilienöl* hat man 0,873; der Brechungsindex ist bei 20° 1,462 bis 1,465, bei den letzterwähnten zwei Ölen jedoch etwas höher; das specifische Brechungsvermögen ist 0,319 bis 0,322, demnach etwas niedriger als für *Citren*, *Dipenten* und *Isoterpen*; die Molekularrefraction, circa 43,22, entspricht der Saturationsformel $C_{10}H_{16}F$, und diese Kohlenwasserstoffe enthalten demnach nur eine Aethylengruppe. Mit *Rechtspinen* oder *Australen* sind die Terpene aus *Wermuthöl* und *Münzöl*, mit *Linkspinen* oder *Terebenthen* die Terpene aus *Thymianöl* und *Anisöl* demnach identisch; das chemische Verhalten dieser Verbindungen ist mit den physikalischen übereinstimmend. *Lauren* und *Menthen* sind von allen vorher erwähnten Terpenen verschieden; ob sie unter einander identisch sind, ist nicht abgemacht; ihr Schmelzpunkt (173 resp. 175°) stimmt mit dem des Citrens u. s. w. überein; die Saturationsformel ist dagegen $C_{10}H_{14}F$ und sie enthalten also nur eine Aethylengruppe; beide sind linksdrehend und haben beinahe denselben Brechungsindex, das specifische und molekulare Brechungsvermögen wie die Pinene; vielleicht besitzen *Phellandren* und *Terpinen* auch die Saturationsformel $C_{10}H_{16}F$, da sie ungeachtet der höheren Siedepunkte (170 und 180°) keine Tetrabromide geben, sondern Verbindungen wie $C_{10}H_{16}(NO, NO_2)$ und $C_{10}H_7, NOH, ONO$ liefern. *Camphen* ist je nach dem Ausgangsproducte der Darstellung rechts- oder linksdrehend oder inactiv, besitzt aber sonst gleiche physikalische und chemische Eigenschaften; die Bildung des labilen Chlorhydrats, $C_{10}H_{17}Cl$, deutet eine von den anderen Terpenen abweichende Constitution an, und sowohl seine chemischen, als seine physikalischen Eigenschaften berechtigen die Annahme, daß das Chlorhydrat eine Molekularverbindung ist; aus dem Brechungsvermögen wird geschlossen, daß das *Camphen* über-

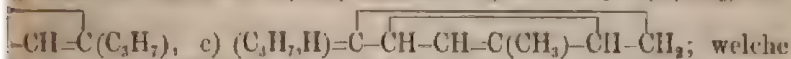
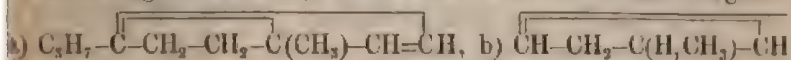
haupt keine Aethylengruppe enthält; auch die Dispersionsverhältnisse stützen diese Ansicht, welche auch durch die Volumverhältnisse bestätigt wird, indem in dem Molekularvolumen von dem Terpen, $C_{10}H_{16}F_2$, zu dem Pinen, $C_{10}H_{16}F$, und von diesem wieder zum Camphen eine Abnahme stattfindet; das Camphen ist demnach wahrscheinlich das erste Glied einer Reihe gesättigter Verbindungen der Formel $(C_n H_{2n+2}) \div 3 H_2$. *Camphenhaltige Pinene* müssen in dem von Gladstone (l. c.) aus Myrthen- und Rosmarinöl gewonnenen, bei 163° siedenden, rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffe enthalten sein; die Dichten dieser Producte sind grösser als bei irgend einem flüssigen Terpen, der Brechungsindex kleiner als die Indices der übrigen Terpene, mit Ausnahme von Lorbeer- und Pfeffermünzterpen. Die Molekularrefraction liegt zwischen denen der Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}F$, und der des Camphens. — Die *Sesquiterpene* sind in chemischer Beziehung wenig untersucht; Gladstone hat mehrere ihrer physikalischen Constanten angegeben; Cubeben-, Rosenholz- und Patschuliöl enthalten $C_{15}H_{24}$ in Menge, Nelkenöl enthielt nur wenig davon; der Siedepunkt dieser Sesquiterpene liegt bei 250 bis 260° (Gladstone)¹⁾; die Dichte und der Brechungsindex sind höher als bei den Terpenen, $C_{10}H_{16}$, das specifische Brechungsvermögen fast gleich dem des Pinens, $0,320$ bis $0,323$; aus der Molekularrefraction ergibt sich die gemeinsame Saturationsformel $C_{15}H_{24}F_2$, welche durch das chemische Verhalten des Cubeben- und Patschuliöles bestätigt wird. Auch den Sesquiterpenen aus den Oelen von *Vetiverwurzel*, *Cascarillarinde*, *Calmuswurzel* und *Cedernholze* scheint diese Formel zu gebühren; *Sandelholzöl* liefert ein Sesquiterpen von der Saturationsformel $C_{15}H_{24}F$; die von Wallach²⁾ in *Ol. Galbani*, *Ol. Cadinum* und *Ol. Sabinum* nachgewiesenen Sesquiterpene sind, wie von ihm gezeigt, mit demjenigen Kohlenwasserstoff der Cubeben identisch, welcher sich mit 2 Mol. Chlorwasserstoff verbindet; das refractometrische Verhalten einiger Sesquiterpene spricht sowohl für physikalische als Stellungs- und Sättigungsisomerie unter den Sesquiterpenen. — In einem zweiten

¹⁾ Vgl. Wallach, JB. f. 1887, 715 ff. — ²⁾ Daselbst, S. 2311.
 Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1888.

Abschnitte bespricht Brühl die Theorie der Terpene und versucht eine solche zu geben. Daß die Terpene Abkömmlinge des *p-Cymols* sind, wird durch alle Thatsachen wahrscheinlich gemacht; aus den oben erwähnten physikalischen und chemischen Eigenschaften geht hervor, daß sie in drei betreffs der Satura- tion verschiedene Classen einzutheilen sind: a) Terpene mit zwei Aethylenbindungen, b) mit einer Aethylenbindung und c) mit keiner Aethylenbindung. In die erste Gruppe, $C_{10}H_{16}F_2$, gehört *Citren*, *Dipenten*, Flawitzky's *Isoterpen*, *Terpinolen* und *Sylvestren*; wenn die Terpene sechsgliedrige, in den Parastellungen durch Propyl und Methyl substituirte Kohlenstoffringe darstellen, sind in dieser Gruppe sieben Isomeren möglich, von welchen vier optisch active und drei inactive Structurisomere sein sollten. Von den näher angegebenen Schematen kommt dem *Citren* die Formel $C_3H_7-\overline{C=CH-CH_2-C(H, CH_3)-CH-CH}$ zu (vgl. Goldschmidt)¹⁾; für das *Dipenten* wird die Formel $\overline{CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-CH=C(C_3H_7)}$ als wahrscheinlich angenommen, wie näher in der Originalabhandlung erörtert wird; *Isoterpen* ist entweder mit *Citren* identisch oder stellungsisomer; im letzteren Falle läßt sich seine Formel $\overline{C(H, C_3H_7)-CH_2-CH=C(C_3H_3)-CH-CH}$ schreiben. *Terpinolen* hat vielleicht die Formel $C_3H_7-\overline{C=CH-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2}$, welche einem inactiven Körper zukommt. Für das rechtsdrehende *Sylvestren*, welches ganz eigenthümliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzt, bleiben zwei gleich berechnete Formeln übrig, welche sich vollständig von denjenigen aller anderen Terpene unterscheiden; entweder $\overline{CH_2-CH_2-C(H, CH_3)-CH=C=C(C_3H_7)}$ oder $\overline{(C_3H_7, H)=C-CH_2-CH_2-C(CH_3)=C=CH}$. In die zweite Classe, $C_{10}H_{16}F$, mit einer Aethylen- bindung ist, wenn man auch hier die Verwandtschaft mit Para- cymol annimmt, anstatt der mangelnden Aethylenbindung eine

¹⁾ In der JB. f. 1885, 1145 angeführten Abhandlung; vgl. Ber. 1885, 1729; ferner JB. f. 1887, 1436 (Limonen).

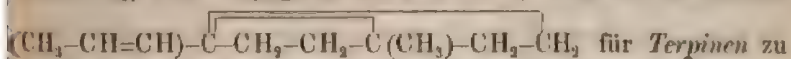
Parabindung anzunehmen, und dann sind drei Isomeriefälle möglich:



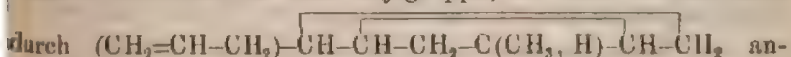
dieser Formeln dem *Australen* und dem *Terebenthen* zukommt, ist noch nicht bestimmbar; vielleicht hört auch das *Pinen* hierher. Das *Phellandren* ist wahrscheinlich mit *Anethol* verwandt und enthält eine olefinische Seitenkette; da *Phellandren* optisch

activ ist, kann seine Formel $(CH_3-CH=CH, H)-C-CH-CH_2$

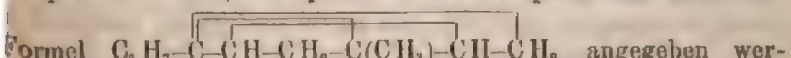
$-C(H, CH_3)-CH-CH_2$ geschrieben werden, während die Formel



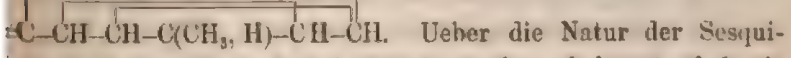
gelten scheint. Da *Lauren* im Lorbeeröl mit *Eugenol* zusammen vorkommt und *Eugenol* eine Allylverbindung ist, so enthält das *Lauren* wahrscheinlich eine Allylgruppe, und seine Formel kann



gegeben werden. In der dritten Classe der Terpene, wo keine Aethylenbindung sich findet, sind nur wenige Isomeriefälle möglich; vielleicht existirt nur ein chemisch charakteristischer Körper dieser Art; das optische active *Camphen* kann durch die



len; das inactive *Camphen* hat vielleicht die folgende (C_3H_7, H)



terpene ist nur das schon früher Angegebene bekannt, daß sie der Saturationsformel $C_{15}H_{24}F_2$ meistens entsprechen.

Derselbe¹⁾ besprach in einer zweiten Mittheilung die sauerstoffhaltigen *Derivate der Terpene*, indem Er auch hier nach früher bekannten chemischen und physikalischen Verhältnissen die Constitution dieser Verbindungen anzugeben versuchte. Für *Menthol*²⁾ ergibt sich die Molekularrefraction 47,52, welche der Saturationsformel $C_{10}H_{20}O'$ nahezu entspricht, welche 47,18 ver-

1) Ber. 1888, 457. — 2) JB. f. 1861, 683 ff.; f. 1863, 540.

langt; dies bestätigt die Annahme von einfach gebundenem Sauerstoff (O) und keiner Aethylenbindung (F) in Menthol. Für *Hydromenthen* wurde die Molekularrefraction 45,49, welche der Saturationsformel $C_{10}H_{18}F$ entspricht, gefunden. — Das *Menthon*¹⁾ kann als Keton des Menthols aufgefasst werden; seine Saturationsformel wäre dann $C_{10}H_{18}O''$; die Molekularrefraction 45,93 stimmt mit dieser Formel überein. — Das *Menthol* wird nach seinem chemischen und physikalischen Verhalten als *hydrocyclisches*

Hexahydro-p-cymol, $(C_3H_7, H) = \overbrace{C-CH_2-CHOH-C(H, CH_3)-CH_2-CH_2}^{\text{O}}$, oder als *Hydroborneol* charakterisirt; das *Menthon*, (C_3H_7, H)

$= \overbrace{C-CH_2-CO-C(CH_3, H)-CH_2-CH_2}^{\text{O}}$, ist dann *Hydrocampher*; die Stellung des Sauerstoffs ist noch nicht sicher festgestellt worden. — Für das mit Menthon isomere, optisch inactive *Cineol*, $C_{10}H_{18}O$, ist die Molekularrefraction 45,56, welche der Saturationsformel $C_{10}H_{18}O'$ nahezu entspricht; von allen denkbaren Structurformeln ist nur eine dem inactiven Cineol entsprechend, da die übrigen asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten; diese

ist $C_3H_7-\overbrace{C-CH_2-CH_2-C(CH_3)-CH_2-CH_2}^{\text{O}}$. In dem *Terpin*, $C_{10}H_{20}O_2$, sind, nach seinem chemischen Verhalten zu schließen, beide Sauerstoffatome in Hydroxylgruppen enthalten; da es leicht in Dipenten übergeht, und leicht von diesem rückgebildet wird, kann seine Constitution durch die Formel (C_3H_7, OH)

$= \overbrace{C-CH_2-CH_2-C(CH_3, OH)-CH_2-CH_2}^{\text{O}}$ angegeben werden. Mit dieser Formel stimmt auch seine Inactivität. *Terpineol*, $C_{10}H_{18}O$, zeigte die Molekularrefraction 46,9, welche der Formel $C_{10}H_{18}O''$ entspricht; da das Terpeneol nicht, wie Wallach²⁾ angiebt, optisch inactiv ist, sondern ein optisch activer Körper (vgl. Flawitzsky³⁾), so wird seine Constitutionsformel durch

$\overbrace{CH_2-CH_2-C(CH_3, OH)-CH_2-CH=CH}^{\text{O}}$ angegeben werden können; diese Formel entspricht allen Thatsachen. — Für den *Aethylencampher* ist die Molekularrefraction 53,11, welche der Saturationsformel $C_{10}H_{16}(C_2H_5)O''$ entspricht; demnach ist in

¹⁾ JB. f. 1885, 312. — ²⁾ JB. f. 1887, 717. — ³⁾ JB. f. 1879, 567 ff.

dieser Verbindung keine Aethylenbindung enthalten und *Campher* enthält also auch keine solche; mit allen bekannten Thatsachen

wird dann die Formel $(C_3H_7)C-CH_2-CO-C(CH_3)-CH_2-CH_3$ für den *Campher* übereinstimmen, wie näher in der Abhandlung erörtert wird. Auch das *Borneol* ist eine gesättigte Verbindung ohne Aethylenbindung; — dem activen *Bornylchlorid* wird die

Formel $C_3H_7-C-CH_2-CHCl-C(CH_3)-CH_2-CH_3$, und danach dem

activen *Camphen* die Formel $C_3H_7-C-CH_2-CH-C(CH_3)-CH_2-CH_3$ beigelegt. Die mit dem *Campher* isomeren Verbindungen *Myristicol* und *Absinthol* sind, wie die physikalischen Eigenschaften zeigen, von dem *Campher* und unter einander verschieden; die Molekularrefraction des *Myristicols*, 46,42, ist 1,80 größer als diejenige des *Absinthols*, 44,62; die Differenz beträgt nahezu den Refractionswerth einer Aethylenbindung $r'F = 1,78$; sie entspricht der Saturationsformel $C_{10}H_{16}O'F_2$ und das *Myristicol* kann dann als *hydrirtes p-Cymophenol* betrachtet werden. Die Saturationsformel des *Absinthols* ist wahrscheinlich $C_{10}H_{16}O'F$; wahrscheinlich ferner ist diese Verbindung ein Alkohol oder eine dem *Cineol* ähnliche Substanz. — *Carvacrol* und *Carvol* sind früher erwähnt worden¹⁾; die erste Verbindung hat die Saturationsformel $C_{10}H_{14}O'F_3$ und enthält eine Aethylenbindung mehr und eine Ketongruppe weniger als das *Carvol*, $C_{10}H_{14}O''F_2$. — Das von Poleck und Schiff²⁾ näher untersuchte *Safrol* und das von Eijkmann³⁾ untersuchte *Shikimol* sind bekanntlich identisch; die Saturationsformel des *Safrols* wurde zu $C_{10}H_{10}O'_2F_4$ bestimmt; am wahrscheinlichsten liefs sich die Constitution durch die Formel $C_3H_5-C_6H_5=O_2=CH_2$ ausdrücken, welche auch durch das Vorkommen von *Eugenol* zusammen mit *Shikimol* und das chemische Verhalten des letzten Körpers bestätigt wird; das *Safrol* ist offenbar ein Oxydationsproduct des *Eugenols*, von dem es sich nur durch ein Minus von H_2 unterscheidet.

¹⁾ H. Goldschmidt, JB. f. 1887, 1434 f. — ²⁾ JB. f. 1884, 1468, 1469. — ³⁾ JB. f. 1886, 1249.

O. Wallach¹⁾ wendete gegen Brühl's²⁾ Mittheilungen ein, daß nicht eigene Beobachtungen, sondern ältere Angaben anderer Chemiker, welche nicht mit chemisch reinen Substanzen arbeiteten, für Dessen Constitutionsbestimmungen zu Grunde gelegt worden, und daß verschiedene für die Theorie weniger günstige Beobachtungen unberücksichtigt geblieben seien. Wallach untersuchte daher im Verein mit C. Pulfrich mit Hülfe von Dessen *Refractometer* einige *Terpenderivate*, welche rein dargestellt waren. — Reines *Cineol*, $C_{10}H_{18}O$, zeigte den Siedepunkt 176° und das spec. Gewicht 0,9267 bei 20° , während Kannonikoff und Gladstone 0,9160 bei 20° und 0,9207 bei $21,5^{\circ}$ für *Cajeputol* fanden; demnach war dieses *Cajeputol* nicht reines *Cineol*. — Das reine *Cineol* zeigte den Brechungsexponent $n_c = 1,45590$. Für *Terpineol* wurde der Siedepunkt 218° , das spec. Gewicht 0,9357 (20°) und $n_c = 1,48084$ gefunden, jedoch sind die Resultate der leichten Veränderlichkeit des *Terpineols* wegen nicht völlig zuverlässig. — *Dipenten* wurde aus dem Dichlorid (je 40 g) durch Erhitzen mit Anilin (40 g) und Alkohol (10 ccm) am Rückflußkühler erhalten und dann mit Wasserdampf destillirt; nach dem Schütteln des Destillates mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf wurden die zuerst überdestillirenden Antheile mit festem Kali getrocknet, und dann durch Destillation in einem mit Linnemann's Dephlegmator versehenen Apparat von höher siedenden Antheilen getrennt. Das Product siedete bei 178° , war inactiv und hatte bei 20° das spec. Gewicht 0,845 und $n_c = 1,47308$; das von Brühl erwähnte *Dipenten* war somit nicht rein. — *Sylvestren* siedet bei 176 bis 177° , hat bei 16° das spec. Gewicht 0,8510, also bei 20° circa 0,8470, $n_c = 1,47468$. Brühl bezieht sich auf ein Präparat von Gladstone, welches das spec. Gewicht 0,8658 hatte und kaum mehr als 50 Proc. *Sylvestren* enthalten haben dürfte. — Die hier neu bestimmten Zahlen stimmen besser mit der Theorie als die alten und zeigen, daß die reinen Verbindungen der Terpenreihe wirklich Brühl's Regel folgen, wenn man Molekular-

¹⁾ Ann. Chem. 245, 191. — ²⁾ Vorige Abhandlung.

refraction etc. berechnet. Wallach zeigte weiter, daß in einigen Fällen bei Brühl's Berechnungen die Fehler einander aufgehoben haben; Er kritisirte Brühl's Versuche, auf physikalischem Wege die Terpene zu classificiren, und zeigte, daß dies unmöglich ist, wenn nicht zuvor durch die chemische Untersuchung die Einheitlichkeit der Verbindungen erledigt worden ist. Er hat durch Vermischen von *Pomeranzenschalenöl* mit 10 Proc. *Cineol* und Bestimmung der physikalischen Constanten der Mischung gezeigt, daß dieses unreine Product Zahlen liefert, die mit denen von Brühl für Citren angegebenen sehr gut übereinstimmen; man sieht daraus, daß die physikalischen Methoden scheinbar ganz befriedigende Resultate liefern können, selbst wenn die Kohlenwasserstoffe 10 bis 20 Proc. Fremdkörper enthalten; gerade bezüglich der Identificirung und in vielen Fällen auch für die Vergleichung der in den ätherischen Oelen enthaltenen Terpene leisten uns die physikalischen Constanten bisher wenig oder gar nichts. Schließlich wirft Wallach Brühl vor, daß in dem zweiten Theil seiner Arbeit, welcher die Constitution der Terpene behandelt, wesentlich nichts Anderes enthalten sei, als was schon H. Goldschmidt¹⁾ und Wallach²⁾ früher angeführt haben; nur ein einziger Punkt in Brühl's Betrachtungen kann als neu gelten, nämlich der Hinweis darauf, daß dem Camphen keine Aethylenbindung zukomme; ob diese Ansicht jedoch auch aus dem chemischen Verhalten des Camphens gewonnen werden kann, wird bezweifelt; eine Bestimmung des Brechungsexponenten des *Camphens* lieferte $n_c = 1,4555$ und als Molekularrefraction 43,45, während Brühl für Kohlenwasserstoffe ohne Aethylenbindung 41,44 und für die mit einer Aethylenbindung 43,22 berechnet; danach käme indeß dem Camphen eine Aethylenbindung zu; jedoch war die angeführte Bestimmung eine vorläufige und vielleicht mit Beobachtungsfehler behaftete.

O. Wallach³⁾ veröffentlichte sodann weitere Untersuchungen zur *Kenntniß der Terpene*. — Das in einer früheren Abhandlung⁴⁾ erwähnte Maissen'sche⁵⁾ Nitrosat, $C_{10}H_{17}ClN_2O_4$, ließ sich nicht

¹⁾ JB. f. 1885, 1145; f. 1887, 1434 ff. — ²⁾ JB. f. 1887, 715 ff.; 2311. — ³⁾ Ann. Chem. 245, 241; vgl. JB. f. 1887, 715. — ⁴⁾ JB. f. 1887, 720. — ⁵⁾ JB. f. 1883, 570 f.

aus dem von Limonen gewonnenen Chlorid, $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzpunkt 50°), durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure bilden; auch bei der Anwendung von terpinreichen Producten für die Reaction wurde das Nitrosat nicht erhalten; daher wird angenommen, daß beim Einleiten von Salzsäure in Limonen, nach Maissen's Verfahren, außer den bekannten Umwandlungsproducten eine bisher nicht bekannte Verbindung, $C_{10}H_{17}Cl$, sich bilden müsse, dem eine entsprechende Additionsfähigkeit für N_2O_4 , wie etwa dem Amylen, zukommt; Amylen (11 cem), Amylnitrit (16 cem) und Eisessig (20 cem) liefern, nach Abkühlen in einer Kältemischung, mit roher Salpetersäure (12 cem) vom spec. Gewicht 1,395, in kleinen Portionen eingetragen, einen Krystallbrei von Amylnitrosat in sehr günstiger Ausbeute; in diesem Nitrosat ist ohne Zweifel der Rest ONO_2 enthalten, und dieser kann auch durch Chlor ersetzt werden, wenn man bei der Reaction Salzsäure anstatt Salpetersäure verwendet. Die von Tilden¹⁾ beschriebenen Verbindungen von Terpenen mit Nitrosylchlorid lassen sich in wenigen Augenblicken erhalten, wenn man ein kalt gehaltenes Gemisch von Terpen und Amylnitrit mit concentrirter Salzsäure durchschüttelt und dann etwas Alkohol (oder bisweilen Eisessig) hinzufügt. Auf analoge Weise wird aus Amylen (11 cem), Amylennitrit (16 cem) und rauchender Salzsäure sogleich die von Tünnies²⁾ erhaltene Amylenverbindung erhalten; auch andere ungesättigte Verbindungen liefern auf diese Art entsprechende Nitrosylverbindungen, und die Versuche mit Terpenen führten zur Entdeckung einer ganzen Reihe neuer Verbindungen. — Entsprechende Nitrosylbromidverbindungen werden mit Bromwasserstoffsäure dargestellt; die Amylenverbindung, $C_{10}H_{16}N(O)Br$, schmilzt bei 65 bis 66° . — Das oben erwähnte hypothetische Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, gelang es zu isoliren, indem das salzsäurehaltige Limonen, im Vacuum fractionirt, unter 11 mm Druck eine bei 90 bis 92° siedende Flüssigkeit von dieser Zusammensetzung lieferte; diese gab mit Amylnitrit und Salpetersäure glatt das Maissen'sche Nitrosat, welches demnach als ein Hydrochlornitrosat aufzufassen ist. Durch

¹⁾ JB. f. 1874, 214; f. 1875, 390; f. 1877, 427; f. 1878, 979; f. 1879, 306.
— ²⁾ JB. f. 1879, 319.

Erhitzen von *Dipentendichlorid* für sich oder mit Alkohol, entsteht stets, neben Dipenten und Terpinen, ein *Monochlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, welches auf erwähnte Weise ein Hydrochlornitrosat liefert; ein Monochlorid entsteht auch bei der Umsetzung des Dichlorids mit Anilin, und Limonen (1 Mol.) liefert mit wässriger, rauchender Salzsäure sehr reichliche Mengen des erwähnten Monochlorhydrats. — *Pinen-Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}.NOCl$, wurde aus Pinen (14 ccm), Amylnitrit (20 ccm) und Eisessig (20 ccm) bereitet, indem zu je 6 ccm dieser abgekühlten Mischung, in kleinen Portionen unter Umschütteln, 3 ccm einer Mischung gleicher Volumina roher (32 Proc. haltiger) Salzsäure und Eisessig zugefügt wird; zwischen jedem Zusatz entsteht eine blaue Färbung, die bei den nächsten Zusätzen von Säure verschwinden soll; das erhaltene weiße Krystallpulver wird durch Lösen in Chloroform und Füllen mit Methylalkohol gereinigt und kann dann aus reinem Benzol umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt 103° . Mit alkoholischem Kali entsteht daraus Tilden's „Nitrosoterpen“, das bei 131° schmilzt. *Pinen-Nitrosobromid*, $C_{10}H_{16}.NOBr$, wird aus Terpentinöl (14 ccm), Amylnitrit (20 ccm) und Aethylalkohol (20 ccm) durch allmählichen Zusatz von 7 ccm 60 procentiger und mit 10 ccm Alkohol verdünnter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist dem Chlorid ähnlich und schmilzt bei 91 bis 92° . — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Piperidin *Pinen-Nitropiperidin*, $C_{10}H_{16}NO-NC_5H_{10}$, vom Schmelzpunkt 118 bis 119° , welches nach Zusatz von Wasser krystallinisch ausfällt; die ätherische Lösung giebt mit Salzsäuregas das in Wasser schwer lösliche *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{16}NO-NC_5H_{10}.HCl$. Andere Basen, z. B. Diäthylamin, bilden dagegen das *Nitrosat*, $C_{10}H_{15}NO$, unter Abspaltung von Salzsäure, wenn sie mit dem Nitrosochlorid erhitzt werden. *Camphen* lieferte keine Verbindung mit Nitrosylchlorid. Das früher von Tilden ¹⁾ dargestellte, rechtsdrehende *Limonen-Nitrosochlorid* entsteht glatt beim Schütteln von gleichen Molekülen Limonen und Amylnitrit mit rauchender Salzsäure unter Abkühlen und Zusatz von Alkohol oder Eisessig; Schmelz-

¹⁾ JB. f. 1877, 427.

punkt 103° . Mit alkoholischem Kali, Zusatz von Wasser und Extraction mit Aether entsteht daraus linksdrehendes *Carvoxim*, während *Carvoxim* aus Carvol rechtsdrehend ist. *Limonen-Nitrosochlorid-Hydrochlorid*, $C_{10}H_{16}H.NOCl.HCl$, entsteht, wenn Limonen und Amylnitrit oder Limonen-Nitrosylchlorid in eisessigsaurer Lösung in überschüssigem mit Salzsäure gesättigtem Eisessig vermischt werden vom Schmelzpunkt 113 bis 114° ; beim Erhitzen mit Methylalkohol wird Salzsäure abgespalten. — *Limonen-Nitrosobromid*, $C_{10}H_{16}NOBr$, ist dem Chlorid ähnlich und schmilzt bei $90,5^{\circ}$ unter Zersetzung. — *Limonen-Nitrosat*, $C_{10}H_{16}NO(ONO_2)$, scheint zu existiren, wurde aber nicht rein erhalten. — *Limonenmonochlorhydrat*, $C_{10}H_{17}Cl$, ist oben erwähnt; es wird am besten durch Vermischen von 100 ccm Limonen mit einer Mischung von 100 ccm rauchender Salzsäure (38 Proc.) und 100 ccm Eisessig, Erhitzen während einer Stunde auf 70° , Eingießen in Wasser, Trocknen des ausgeschiedenen Oeles mit Kali und Destillation im Vacuum erhalten. Sein spec. Gewicht ist 0,98, der Brechungsexponent $n_c = 1,4789$ (Pulfrich), die Molekularrefraction 49,86 (berechnet 50,28). Das untersuchte Product war nicht völlig rein. Der Siedepunkt (90°) wurde durch Aufbewahren erhöht. Mit Chlor- oder Bromwasserstoff in Eisessiglösung vereinigt die Verbindung sich direct; Brom wird von dem gelösten Monochlorid unter Entfärbung aufgenommen. — *Hydrochlorlimonen-Nitrosat*, $C_{10}H_{17}Cl.NO(ONO_2)$, wird durch Vermischen von gleichen Molekülen Limonenmonochlorid und Amylnitrit und Zusatz von 1 Mol. 60procentiger Salpetersäure erhalten; Zusatz von Alkohol vermehrt die Ausbeute. Die Verbindung ist krystallinisch und schmilzt bei 108 bis 109° . — *Hydrochlorlimonen-Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{17}Cl.NOCl$, wird analog dem Limonen-Nitrosochlorid bereitet; auch wird es mit gutem Resultat dargestellt, indem man 25 ccm einer fünf- bis sechsprocentigen Lösung von Salzsäure in Eisessig, in kleinen Partien unter Abkühlung in ein Gemisch von 5 ccm $C_{10}H_{17}Cl$, 10 ccm Methylalkohol und 7,5 ccm Amylnitrit bringt, derart, daß die dabei auftretende blaugrüne Färbung zwischen jedem Zusatz der Säure verschwindet; man versetzt mit Wasser bis zur Trübung, läßt stehen und saugt dann den Niederschlag ab, welcher in

Chloroform gelöst und wieder mit Methylalkohol gefällt wird. Der Schmelzpunkt, 109° , ist übereinstimmend mit dem des Nitrosats; analoge Substanzen zeigen in dieser Gruppe überhaupt betreffs ihres Schmelzpunktes große Uebereinstimmung. Bezüglich ihrer Umsetzungsfähigkeit verhält die Verbindung sich wie das zugehörige Nitrosat. *Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid*, $C_{10}H_{17}Cl \cdot NO-NHC_6H_5$, wird durch Uebergießen von dem Nitrosat (13 g) mit Anilin (9 g) und Alkohol (40 ccm), nach Erwärmen und Ausgießen des Reactionsproductes, in einer Schale schön krystallinisch erhalten; die Substanz krystallisirt aus Alkohol mit Krystallalkohol, den sie langsam im Exsiccator verliert. Ihr Schmelzpunkt ist 135 bis 136° ; durch alkoholisches Kali liefert sie eine chlorfreie Verbindung. — Dasselbe Anilid wird durch Kochen von Hydrochlor-Limonen-Nitrosochlorid mit Anilin und Alkohol erhalten. — *Hydrochlor-Limonen-Nitrol-p-toluidid*, $C_{10}H_{17}Cl \cdot NO-NHC_6H_4CH_3$, wird analog dem Anilid aus p-Toluidin erhalten; es zeigt schöne octaëdrische, bei 135° schmelzende Krystalle, welche 1 Mol. Aethylalkohol enthalten, welches beim Liegen allmählich verdunstet, indem sich gleichzeitig der Schmelzpunkt erhöht; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther wird die Verbindung alkoholfrei und schmilzt nun bei 145 bis 146° . — Nach dem Erhitzen von *Hydrochlor-Limonen-Nitrosat* (13 g) mit *Dimethylanilin* (6 g) und Alkohol (50 ccm) bis zur Lösung des Nitrosats schieden sich während des Erkaltens prachtvolle Krystalle, $C_{10}H_{15}HClNO(OC_2H_5)_2$, aus, vom Schmelzpunkt 114 bis 115° ; mit Methylalkohol wird eine analoge *Methylverbindung*, $C_{10}H_{17}Cl \cdot NO(OCH_3)_2$, in prismatischen, bei 139° schmelzenden Krystallen erhalten. Sämmtliche aus dem Chlornitrosat dargestellten Verbindungen geben beim Kochen mit alkoholischem Kali chlorfreie Verbindungen, indem Salzsäure abgegeben wird. — *Dipentenitrosochlorid* wird durch Schütteln eines abgekühlten Gemenges von reinem Dipenten (6 ccm), Methylalkohol (6 ccm) und Amylnitrit (9 ccm) mit rauchender Salzsäure (7 ccm), welche in kleinen Portionen zugesetzt wird, und Zusatz von etwas Eisessig erhalten; die Krystalle werden in wenig Chloroform gelöst und die Lösung mit Methylalkohol gefällt, eventuell aus diesem Alkohol um-

krystallisirt. Der Körper schmilzt bei 101 bis 102°, ist optisch inactiv im Gegensatz zu der Limonenverbindung; mit alkoholischem Kali entsteht daraus eine mit dem *Carvoxim* isomere Verbindung, $C_{10}H_{15}NO$, welche unlöslich in Natronlauge und löslich in Säuren ist, sowie aus sauren Lösungen durch Wasser gefällt wird; aus heissem Alkohol krystallisirt sie schön. Der Schmelzpunkt liegt bei 92 bis 93°; beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren wird sie zersetzt unter carvolähnlichem Geruch. *Dipentennitrolpiperidin*, $C_{10}H_{16}NO-NC_5H_{10}$, aus dem Nitrosochlorid mit Piperidinlösungen durch Erwärmen erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose, bei 153 bis 154° schmelzende Nadeln. *Dipentennitrosat*, $C_{10}H_{16}-NO(ONO_2)$, wird aus Dipenten (5g), Amylnitrit (4 g) und Eisessig (2 ccm) dargestellt, wenn zu dieser abgekühlten Mischung, unter kräftigem Umschütteln, 3,5 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1,395) zugefügt wird; nach einiger Zeit wird so viel Alkohol hinzugefügt, daß eine klare Lösung entsteht, und dann einige Tropfen Wasser bis zur Trübung; nach Stehen in Kältemischung werden die gebildeten Krystalle abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus äußerst wenig Benzol, durch Anblasung eines Luftstromes, umkrystallisirt. Rautenförmige, bei 84° unter Zersetzung schmelzende Blättchen; mit Piperidin erhitzt, liefert diese Verbindung die oben erwähnte Piperidinverbindung, mit alkoholischem Kali die bei 93° schmelzende Nitrosoverbindung; mit HCl in Essigsäure, entsteht ein Additionsproduct. — *Sylvestren-Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}.NOCl$, aus Sylvestren, Amylnitrit und Salzsäure als Oel erhalten, krystallisirt bald beim Zusatz von Alkohol; sehr leicht in Chloroform löslich; der Schmelzpunkt ist 106 bis 107°. — Mit Piperidin entsteht ein Nitrolamin; auch ein Sylvestrennitrosat scheint zu existiren. Bisher ist aus *Terpinen* kein Nitrosochlorid gewonnen. — *Terpinen-Benzoyl-Isonitrosit*, $C_{10}H_{15}(ONO).NO(COC_6H_5)$, wird aus Terpinen-Nitrosit (30 g) und trockenem Aether (300 ccm) durch Zusatz von Benzoylchlorid (20 g) und Stehen, sowie danach Verdunsten des Aethers, in farblosen, bei 77 bis 78° schmelzenden Tafeln erhalten; Wallach hegt die Ansicht, daß bei der Darstellung die Nitrosogruppe des Nitrosats in eine Isonitrosogruppe

übergangen ist, und begründet die Meinung, daß die Nitrosoverbindung wirklich eine Nitroso- und keine Isonitrosogruppe enthält, durch das Verhalten der Verbindung gegenüber Alkalien und Säuren. — Schließlich machte Er einige Bemerkungen zu Brühl's Structurformeln für Limonennitrosochlorid und dem Uebergang in Carvoxim, welchen Er als unhaltbar bezeichnet.

Derselbe¹⁾ hat weitere Beiträge zur Kenntniß der *Terpene* und der *ätherischen Oele* geliefert; die Fichtennadelöle enthalten, wie früher nachgewiesen, ein *Limonen*²⁾; dies ist jedoch nicht die gewöhnliche rechtsdrehende Modification, sondern ein damit physikalisch isomeres *Links-Limonen*, welches sich in der zwischen 170 und 180° siedenden Fraction der Oele findet, während als Hauptbestandtheil das bei circa 160° siedende *Links-Pinen* fungirt. — Das gereinigte Links-Limonen siedet bei 175 bis 176°, besitzt das spec. Gewicht 0,846 bei 20°, und $[\alpha]_D = \text{circa } -105^\circ$ (in alkoholischer Lösung); der Brechungsexponent ist $n_D = 1,47459$ (20°);

die Molekularrefraction $\frac{(n^2 - 1)p}{(n^2 - 2)d} = 45,23$. — Links-Limonen,

mit dem vierfachen Volum Eisessig verdünnt, liefert, wenn ihm unter Abkühlen Brom zugetröpfelt und dann der Eisessig langsam verdampft wird, ein nach Umkrystallisation aus Essigäther bei 104° schmelzendes *Tetrabromid*, welches dem früher (l. c.) beschriebenen Limonentetrabromid sehr ähnlich ist und auch wie dieses rhombisch-hemiëdrisch krystallisirt; während aber die Winkel übereinstimmen, ist ihr Charakter entgegengesetzt; dem entsprechend sind auch die Lösungen des neuen Limonentetrabromids linksdrehend, während die früher untersuchten Limonentetrabromide rechtsdrehend waren; auch liefert das Links-Limonen mit Amylnitrit und Salzsäure ein linksdrehendes *Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}NOCl$, $[\alpha]_D = -273,4^\circ$, während für Rechts-Limonennitrosochlorid $[\alpha]_D = +304,05^\circ$ ist. Da zur Bestimmung von $[\alpha]_D$ Lösungen verschiedene Concentrationen angewandt wurden, und die Nitrosochloride schwer rein zu erhalten sind, so zeigt auch das optische Verhalten, daß Rechts- und Links-Limonen zu-

¹⁾ Ann. Chem. 246, 221. — ²⁾ JB. f. 1885, 698.

sammengehörige, chemisch identische, aber physikalisch isomere Kohlenwasserstoffe sind. — Mit Hülfe von Links-Limonen ist die Synthese von *Pinen* und von Pinenderivaten gelungen. Werden gleiche Mengen Rechts- und Links-Limonen vermischt, so entsteht nicht inactives Limonen, sondern *Dipenten* (S. 886), dessen Verbindungen von denen des Limonens sehr abweichen, daher man auch früher das Dipenten als eigenartigen Kohlenwasserstoff anzusehen genöthigt war; ebenso liefert eine Mischung von + und — Limonen zu gleichen Theilen, oder eine Mischung von concentrirten Lösungen des Rechts- und Links-Limonentetrabromids in gleicher Gewichtsmenge das *Dipententetrabromid* vom Schmelzpunkt 124 bis 125°; andere Dipentenverbindungen lassen sich auf analoge Weise darstellen. Das früher erwähnte *Rechts-Carvoxim* aus Carvol, für welches $[\alpha]_D = +39.71^\circ$ und das *Links-Carvoxim* aus Rechts-Limonen, für welches $[\alpha]_D = -39.34^\circ$ gefunden wurden, liefern, in gleicher Gewichtsmenge vermischt, *Nitrosodipenten*, welches bei 93° schmilzt und inactiv ist; entzieht man dem stark linksdrehenden Limonennitrosochlorid Salzsäure durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, so entsteht ein bei 72° schmelzendes, rechtsdrehendes Carvoxim. — Das *Isonitrosodipenten* kann man demnach auch als *inactives Carvoxim* bezeichnen; es ist in Lösungsmitteln schwerer löslich als die activen Carvoxime, doch nicht wie früher angegeben, unlöslich in Natronlauge, denn beim Erwärmen damit löst sich die Verbindung und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, hält sich aber in Lösung, wenn man ziemlich stark verdünnt; aus dieser Lösung wird sie durch Aether ausgeschüttelt. Es läßt sich erwarten, daß man, ebenso wie man Links- und Rechtsweinsäure und Traubensäure kennt, auch eine große Reihe von je drei physikalisch isomeren Verbindungen der Limonenreihe gewinnen kann; vielleicht werden auch Verbindungen, die der inactiven Weinsäure entsprechen, entdeckt werden; der früher gemachte Versuch, die abweichenden Eigenschaften des + Limonens und des Dipentens aus dem Bestehen einer Bindungsisomerie zu erklären, sowie die von Brühl (S. 882) gegebene Structurformel für das Dipenten sind somit jetzt ohne Bedeutung. — Molekulargewichtsbestimmungen

nach Raoult¹⁾ zeigten, dass das *Isonitrosodipenten* und das *Rechts-Carvoxim* dieselbe Molekulargröße besitzen; die inactive Verbindung hat demnach nicht, wie bei der Traubensäure, das doppelte Molekül der activen; wie man die vorliegenden Isomerieverhältnisse erklären muss, ist im Augenblicke nicht ausgemacht. — Während das Limonen leicht inactiv wird, bewahrt das *Sylvestren* bei allen Angriffen seine positive Activität, eine Verschiedenheit, welche in der eigenthümlichen Weise der Atombindung begründet sein muss; dagegen besitzt das *Phellandren* einen sehr veränderlichen Charakter. Bisher war nur eine rechtsdrehende Modification dieser Verbindung bekannt, Wallach hat jetzt im australischen Eucalyptusöl ein *Links-Phellandren* gefunden; das Rechts-Phellandren liefert ein linksdrehendes Nitrit, das Links-Phellandren ein rechtsdrehendes; sonst sind beide Nitrite einander ganz ähnlich; demnach findet hier eine ähnliche Umkehr in der Drehung statt, wie beim Uebergang von Limonen in Carvoxim. Werden gleiche Gewichtsmengen des + und — *Phellandrennitrits* in Lösung gebracht und die Lösungen vermischt, so entsteht eine *inactive* Substanz, deren Eigenschaften sonst vollständig mit denen der activen Modificationen übereinstimmen. — An vorstehende Untersuchungen knüpfte Derselbe dann eine Reihe allgemeiner Betrachtungen, welche hier nicht wiedergegeben werden können.

Derselbe und E. Gildemeister²⁾ berichteten über neue *Oxydationsversuche* innerhalb der Terpenreihe; da die *Terpene* und ihre sauerstoffhaltigen Derivate durch Säuren sehr schnell verändert werden, so muss man die Oxydation dieser Verbindungen in alkalischer Flüssigkeit vornehmen, wenn man die wahren Oxydationsproducte erhalten will. Man oxydirt daher mit Kaliumpermanganat³⁾, welches früher nicht für diesen Zweck systematisch in Anwendung gebracht worden ist; gegenüber Permanganat verhalten sich die Terpene sehr verschieden; *Limonen*, *Phellandren*, *Dipenten*, *Dipentendichlorhydrat*, sowie

¹⁾ JB. f. 1882, 102. — ²⁾ Ann. Chem. 246, 265. — ³⁾ Vgl. Grosser, JB. f. 1881, 1026.

namentlich *Terpinhydrat* und *Terpincol* werden mit eminenter Schnelligkeit angegriffen. *Sylvestre*derivate sind widerstandsfähiger, *Pinen* und *Cineol* werden langsamer verändert. Das letztere liefert dabei eine vorzüglich krystallisirende Säure, *Cineolsäure*, $C_{10}H_{14}O_3$, welche durch circa neunstündiges Digeriren von Cineol (6 cem) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (30 g) in Wasser (450 g) bei 100° im Wasserbade erhalten wird. Aus den gesammelten Producten von mehreren solchen Präparationen wurde das unangegriffene Cineol mit Wasserdampf abgetrieben, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat zur Trockene verdampft und der gepulverte Rückstand mit Alkohol ausgezogen; die alkoholische Lösung liefert das *Kaliumsalz* der Cineolsäure als hygroskopische, krystallinische Masse; aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird Cineolsäure durch mässig verdünnte Schwefelsäure gefällt und dann durch Lösen in Aether, und schliessliche Krystallisation aus Wasser gereinigt. Bei dem Oxydationsprocesse werden zugleich Kaliumcarbonat, -oxalat und -acetat gebildet. *Cineolsäure* bildet grosse, farblose Krystalle, schmilzt bei 196 bis 197° unter Zersetzung und löst sich in 15 Thln. Wasser bei 100° sowie 70 Thln. bei 15°; sie ist leichter in Alkohol und weniger in Chloroform löslich. — Die Ausbeute an Cineolsäure ist 45 Proc. des angewandten Cineols. — *Cineolsaures Calcium*, $C_{10}H_{14}O_3Ca \cdot 4H_2O$, aus wässriger Cineolsäure und Calciumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Kochen der Lösung krystallinisch aus, ist in kochendem Wasser unlöslich, geht aber beim Stehen mit viel kaltem Wasser wieder in Lösung. — *Cineolsaures Silber*, $C_{10}H_{14}O_3Ag_2 \cdot H_2O$, aus concentrirten Lösungen von dem Ammonsalz und von Silbernitrat gefällt, färbt sich am Licht und bei höherer Temperatur röthlichbraun und ist nicht krystallinisch. — *Cineolsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{14}O(CO_2C_2H_5)_2$, durch Lösen der Säure (5 g) in warmem Alkohol (10 cem), Sättigung mit Salzsäure, mehrtägiges Stehen, Ausgiessen in Wasser, Neutralisation mit Alkali und Ausschütteln mit Aether gewonnen, nach Verdunsten des Aethers über Potasche getrocknet und im Vacuum destillirt, bildet eine bei 155° (12 mm) siedende, farblose Flüssigkeit. — Beim Erhitzen oberhalb ihres Schmelzpunktes

zerfällt *Cineolsäure* in Wasser, Kohlensäure etc. und ein ölförmiges Gemisch; dies enthält eine wahrscheinlich neun Kohlenstoffatome enthaltende Säure, welche durch Kaliumpermanganat wesentlich zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt wurde. — Cloëz¹⁾ hat früher aus Eucalyptusöl und Salpetersäure eine Säure dargestellt, welche vielleicht mit *Cineolsäure* identisch gewesen ist. Dieselbe *Cineolsäure* läßt sich aus anderen cineolhaltigen Körpern erhalten, z. B. von dem bei 175 bis 177° siedenden Antheil des *Cajeputöls*, des *Oleum Cinæ*, weiter [aus *Terpineol*, *Terpinhydrat* u. s. w. Bezüglich der Zusammensetzung und der Eigenschaften ist *Cineolsäure* der *Camphersäure* ähnlich. — Ueber *Eucalyptusöle* wird bemerkt, daß die Oele aus Pflanzengattungen, welche einander sehr nahe stehen, z. B. *Eucalyptusöle* aus verschiedenen *Eucalyptusarten*, oft sehr von einander abweichen, während *Artemisia cinæ* und *Eucalyptus globulus*, die nicht verwandt sind, dasselbe *Cineol* produciren. Im australischen *Eucalyptusöl* aus *Eucalyptus Amygdalina* ist *Cineol* und *Links-Phellandren* enthalten, im Oel von *Eucalyptus globulus* dagegen, ausser *Cineol*, *Rechts-Pinen* (*Eucalypten*). Aus dem australischen *Eucalyptusöl* wurde das *Cineol* am besten als *Bromwasserstoffverbindung*²⁾ (aus der bei 175 bis 177° siedenden Fraction) ausgeschieden. Diese Verbindung ist seiner Schwerlöslichkeit wegen für den *Nachweis des Cineols* besonders geeignet; es gelang, im *Limonen*, welches mit einprocentigem *Cineol* versetzt war, das letzte mit Deutlichkeit nachzuweisen, wenn in die *trockene*, gut abgekühlte Auflösung des Gemenges in Petroläther einige Blasen Bromwasserstoff eingeleitet wurden. Das *Links-Phellandren* wurde durch Ueberführung in das *Nitrit*, $C_{10}H_{16}N_2O_3$, charakterisirt; der genannte Kohlenwasserstoff ist mit dem von Pesci³⁾ im Oel von *Phellandrium aquaticum* aufgefundenen physikalisch isomer.

William A. Tilden⁴⁾ besprach die *Constitution der Terpene und des Benzols*. Der von Oppenheim⁵⁾ zuerst geäußerten,

¹⁾ JB. f. 1870, 587 f. — ²⁾ JB. f. 1884, 543; f. 1885, 693; vgl. Hell und Ritter, JB. f. 1884, 1469. — ³⁾ JB. f. 1883, 1424; f. 1884, 547; vgl. f. 1887, 720. — ⁴⁾ Chem. Soc. J. 53, 879. — ⁵⁾ JB. f. 1872, 367 f.

von Kekulé¹⁾ später gestützten und allgemein adoptirten Ansicht, daß Terpentinöl ein Hydrür des *p-Cymols* ist, kann Tilden nicht beitreten; er meint, daß die Terpene nicht als Benzolderivate constituirt sind. Der Bildung der Cymolderivate bei der Zersetzung von Terpenen darf man nicht zu viel Bedeutung beilegen, denn die Ausbeute an diesem Derivate ist weit unter der theoretischen, und man kann umgekehrt nicht Cymol in Terpene verwandeln; weiter sind die bekannten Hydrüre der Benzolreihe von den Terpenen sehr verschieden; die Hypothese giebt nur für drei Dihydrüre, wenn die Propylgruppe derselben normal ist, oder für sechs solche, wenn Isopropyl angenommen wird, Rechenschaft; doch sind weit mehr Terpene bekannt. Die Menge von *p-Toluylsäure*, welche bei der Oxydation von verschiedenen Terpenen, von Cymol und von Paraxylol mit verdünnter Salpetersäure entstand, zeigte bei den Versuchen Tilden's, daß die natürlichen Terpene nur unbedeutende Mengen von dieser Säure lieferten (100 Thle. *Australen* gaben 1,2, 100 Thle. *Terebenthen* 1,9 und 100 Thle. *Hesperiden* 0 Thl. Paratoluylsäure), während Cymol und *p-Xylol* 73 bis 80 Proc. lieferten; durch Oxydation mit Chromsäure gaben 17 g Cymol 7 g Terephthalsäure, während *Australen* nur Spuren dieser Säuren lieferte. Die charakteristischen Eigenschaften der Terpene stimmen in vielen Richtungen mit denen der Olefine überein, nicht aber mit denen der Benzolkohlenwasserstoffe; von den Chlor- oder Bromwasserstoffverbindungen der Terpene wird nie das ursprüngliche Terpen zurückgebildet, sondern ein damit isomeres; werden die Terpene bis auf 400 bis 500° erhitzt, so wird *Penten*, C_5H_8 , gebildet, welches wieder in *Dipenten*, $C_{10}H_{16}$, umgewandelt werden kann. Die Relation zwischen diesen Verbindungen ist der zwischen *Amylen* und *Diamylen* genau ähnlich; zudem ist der Factor 5 in der Anzahl von Kohlenstoffatomen der Terpene, C_5H_8 , $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$ u. s. w., bemerkbar. Um die Sättigungscapazität der Terpene gegenüber Brom zu bestimmen, behandelte Tilden verschiedene dieser Verbindungen mit überschüssigem Natriumhypobromit, fügte nach Umschütteln in einer Minute Kaliumjodid hinzu und titrirte mit Hyposulfit das frei gemachte Jod.

¹⁾ JB. f. 1873, 361.

Die Resultate zeigen, daß *Australen*, *Terebenten*, *Hesperiden* und *Dipenten* vier Bromatome addiren, demnach quadrivalent sind; *Terpineol* addirte 2 Mol. Brom, es ist demnach divalent; *Terpin* kein Brom, welches mithin gesättigt erscheint. Da die *Camphene* in ihren charakteristischen Eigenschaften von den Terpenen sehr abweichen und unter Anderem bei der Oxydation weder Toluyl- noch Terephthalsäure, sondern Essigsäure und Campher liefern, so müssen sie von den Terpenen bezüglich ihrer Structur unterschieden werden; sie bilden drei Varietäten, eine rechts-, eine linksdrehende und eine inactive. Da die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf die Terpene viel eingehender ist, als die in Gegenwart von Wasser oder Alkohol, indem die auf letztere Weise gewonnenen Producte durch Erhitzen flüssiges Dipenten, welches dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff sehr ähnlich ist, liefert, so müssen die Terpene in bestimmte Classen von Isomeren getheilt werden (vgl. Wallach¹⁾: a) *Natürliche Terpene* (Pinen, Limonen, Sylvestren, Phellandren), welche optisch active Flüssigkeiten sind; b) *künstliche Terpene* (Dipenten, Terpinolen und Terpinen), welche optisch inactive Flüssigkeiten sind, und c) *künstliche Camphene*, welche feste Körper sind und, wie oben erwähnt, drei optisch verschiedene Varietäten bilden. Keine dieser Verbindungen hat eine 4 übersteigende Sättigungscapacität; ihre Structur muß dann durch einen geschlossenen, höchstens zwei doppelte Bindungen enthaltenden Kohlenstoffring angedeutet werden, wie Tilden näher erörtert, indem Er auch frühere Structurformeln, welche von Oppenheim²⁾, Goldschmidt³⁾, Zürrer⁴⁾, Wallach⁵⁾ und Brühl⁶⁾ vorgeschlagen sind, bespricht.

L. Pesci⁷⁾ untersuchte das *rechtsdrehende Terebenten*; zur Darstellung dieses Körpers wurde *amerikanisches Terpentinöl* im Vacuum fractionirt; das Hauptproduct war ein bei 156 bis 157° (uncorr.) siedender Kohlenwasserstoff vom spec. Gewicht 0,8641; die specifische Rotation des im Vacuum destillirten Productes war

¹⁾ JB. f. 1885, 698. — ²⁾ JB. f. 1872, 367 f. — ³⁾ JB. f. 1885, 1145. —

⁴⁾ JB. f. 1885, 1145. — ⁵⁾ JB. f. 1885, 698 ff.; f. 1887, 715. — ⁶⁾ Dieser JB., S. 878 ff. — ⁷⁾ Gazz. chim. ital. 18, 219.

im Natriumlicht $+13,945^\circ$; Landolt¹⁾ hat $14,147^\circ$ gefunden. Ferner enthält das untersuchte Terpentinöl linksdrehende Substanzen, von welchen eine bei 160 bis 162° siedet und in einem 200 mm langen Rohre die Polarisationsebene $4,73^\circ$ nach links dreht; bei $163,5$ bis $166,5^\circ$ destillirte ein Product, das unter gleichen Bedingungen zu -8° drehte. Aus dem bei Luftdruck rectificirten Kohlenwasserstoff liefs sich *Mononitroterebenthen* erhalten, indem der Kohlenwasserstoff mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde; das grüne, ölige Product wurde mit Ammon behandelt, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen und zweimal im Dampfströme destillirt. Die Nitroverbindung ist eine gelbe, nach Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit; ihr spec. Gewicht ist $1,0499$; $\alpha_D = +2,984$; mit Essigsäure und Zinkstaub reducirt, entsteht daraus, nach Fällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen im Vacuum, Destillation mit Kali und Dampf, sowie Ausschütteln des Destillates mit Kali und Aether das *Monocamidoterebenthen*²⁾, $C_{10}H_{17}NH_2$, welches durch Darstellung und Reinigung der Quecksilberchloridverbindung, Zersetzung dieser mit Schwefelwasserstoff und Ausziehen mit Kali und Aether gereinigt wird; diese Verbindung entsteht auch aus dem linksdrehenden Terebenthen. Die *Chlorhydrate* dieser Verbindungen haben $\alpha_D = -48,508$ und $-48,629$. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in hexagonalen Tafeln. Ob das rechts- und linksdrehende Terebenthen von einander verschieden waren, wurde durch Untersuchung der Chlor- und Bromhydrate festgestellt. Das *Chlorhydrat des linksdrehenden Terebenthens* schmilzt bei 125° und hat die specifische Rotation $\alpha_D = -30,687^\circ$; das *Bromhydrat* schmilzt bei 87° und zeigt $\alpha_D = -27,802^\circ$. Das *Chlorhydrat des rechtsdrehenden Terebenthens* ist inactiv und schmilzt bei 125° ; das *Bromhydrat* ist ebenfalls inactiv und schmilzt bei 91° . Die zwei Kohlenwasserstoffe sind demnach verschieden; der rechtsdrehende erleidet durch salpetrige Säure eine molekulare Umlagerung, ebenso wie sie bei den Verbindungen der Terpene mit 2 Mol. HCl stattfindet.

¹⁾ JB. f. 1876, 153 f. — ²⁾ Vgl. Pesci, JB. f. 1886, 613.

Adolphe Renard¹⁾ berichtete über *Diterebenthyl*²⁾. Wird diese Verbindung tropfenweise in ein dunkelrothglühendes Rohr eingebracht, so bildet sich im Inneren desselben nur wenig Kohlenstoff; es entweicht Wasserstoff, Aethylen neben Propylen und es verdichtet sich eine Flüssigkeit (80 Proc. des angewandten Diterebenthyls), welche grösstentheils über 300° destillirt. In den flüchtigsten Producten waren *Amylen*, *Hexylen*, *Pentan*, *Hexan*, *Hexoylen* und *Hepten* enthalten; zwischen 150 und 180° destillirten *Cymole* und *Terpene*. Das zwischen 80 und 200° destillirende Product lieferte, mit Schwefelsäure behandelt, *Toluol*, *Xylol* und *Cymol*; über 300° destillirte wesentlich unverändertes *Diterebenthyl*, welches aber seine optische Activität eingebüsst hatte. Demnach liefert Diterebenthyl unter dem Einflusse der Hitze dieselben Producte wie das *Colophan*, welches letztere jedoch daneben *Isopren* giebt. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff liefert das Diterebenthyl ein unbeständiges *Dibromid*, $C_{20}H_{30}Br_2$, welches bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff verliert und beim Erhitzen ein über 300° destillirendes Oel, *Diterebenthylen*, $C_{20}H_{28}$, erzeugt, das nach dem Waschen mit Natron, Schütteln mit Schwefelsäure, um Diterebenthyl zu entfernen, und Rectification über Natrium ein dickes, farbloses, schwach fluorescirendes, bei 345 bis 350° siedendes Oel von dem spec. Gewicht 0,9821 bei 12° bildet. Das Rotationsvermögen des Diterebenthylens ist in 0,1 m langer Schicht $+4^\circ$ (Natriumlicht). An der Luft wird diese Verbindung nicht verändert; mit Brom bildet sie ein *Tetrabromid*, $C_{20}H_{24}Br_4$, welches dunkelbraun und amorph ist, mit rauchender Salpetersäure unter Abkühlung eine *Trinitroverbindung*, $C_{20}H_{23}(NO_2)_3$, in gelblichen Flocken. Kalte Schwefelsäure ist darauf ohne Einwirkung; warme Schwefelsäure oder besser rauchende Schwefelsäure bildet damit eine *Sulfosäure*, welche der *Diterebenthylsulfosäure* ähnlich ist; das *Calciumsalz* dieser Sulfosäure hat die Zusammensetzung $(C_{20}H_{27}SO_3)_2Ca$.

Derselbe³⁾ untersuchte die das *Diterebenthyl* im Harzöle

¹⁾ Compt. rend. 106, 856. — ²⁾ JB. f. 1862, 457. — ³⁾ Compt. rend. 106, 1086.

begleitenden Kohlenwasserstoffe. Die Bestandtheile des Harzöls sieden zwischen 300 und 360°; wird das Oel mit Schwefelsäure behandelt, so wandelt diese das *Diterebenthyl* in *Diterebenthylsulfosäure* um, welche in Wasser löslich ist, während gleichzeitig polymere Verbindungen entstehen, die im unangegriffenen Oel gelöst bleiben. Wird letzteres Oel destillirt, so hinterläßt es als Residuum das *polymerisirte Diterebenthyl*; dieses bildet eine bräunliche, harte, halbdurchsichtige Masse; das Destillat liefert, nach Behandlung mit Schwefelsäure, erst in der Kälte, später bei 50 bis 60°, Waschen mit Natron und Rectification eine Mischung von zwei Kohlenwasserstoffen, welche zwischen 330 und 350° destilliren und nicht durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Zwischen 340 und 350° enthält das Destillat wesentlich *Diterebenthylene*, $C_{20}H_{42}$, mit den oben beschriebenen Eigenschaften; zwischen 330 und 340° enthält dasselbe zwar auch *Diterebenthylene*, größtentheils aber einen neuen Kohlenwasserstoff, welcher, durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure (durch welche er, entgegen Diterebenthylene, nicht angegriffen wird) gereinigt und nach dem Waschen mit Natron über Natrium rectificirt, reines *Didecen*, $C_{20}H_{40}$, als farbloses, nicht fluorescirendes, bei 330 bis 335° siedendes Oel liefert. Dieses besitzt das spec. Gewicht 0,9362 bei 12°; die Drehung in 10 cm langer Schicht ist -2° . Das Didecen wird nicht an der Luft oder von Brom bei gewöhnlicher Temperatur verändert. — Das Harzöl besteht nach diesen Untersuchungen aus circa 80 Proc. *Diterebenthyl*, 10 Proc. *Diterebenthylene* und 10 Proc. *Didecen*; ^{9/10} der Destillationsproducte des *Colophans* bestehen aus diesem Harzöl.

J. Lafont¹⁾ hat die Wirkung der Ameisensäure auf französisches Terpentinöl untersucht. Wird dieses Terpentinöl (Siedepunkt 155 bis 158°, $[\alpha]_D = -39^\circ 50'$; 2 Thle.) mit wasserfreier krystallisirbarer Ameisensäure (1 Thl.) in kleinen Portionen allmählich versetzt und unter häufigem Schütteln hingestellt, so ist die Säure nach 10 Tagen absorbirt und das Rotationsvermögen

¹⁾ Compt. rend. 106, 140.

der Flüssigkeit dabei erhöht worden; nach 17 Tagen giebt die Mischung durch Fällen mit Wasser ein Oel, welches nach dem Auswaschen und Fractioniren die *Verbindung* $C_{10}H_{16}.CH_2O_2$ als Hauptproduct liefert. Diese Verbindung destillirt bei 135 bis 138° unter 4 cm Druck, hat die Dichte 0,9986 bei 0° und $[\alpha]_D = -69^{\circ}25'$; sie wird durch trockenen Chlorwasserstoff zersetzt, indem Ameisensäure und *Terpilenchlorhydrat* gebildet werden; Salpetersäure wirkt darauf heftig zerstörend ein; alkoholisches Kali zersetzt dieselbe, indem Kaliumformiat und *Terpilenol* ($[\alpha]_D = -80^{\circ}$, Schmelzpunkt $+32^{\circ}$) gebildet werden. Neben der erwähnten Verbindung $C_{10}H_{16}.CH_2O_2$ entsteht in kleiner Menge eine bei 170 bis 180° (im Vacuum) destillirende *Verbindung* der Formel $C_{10}H_{16}(CH_2O_2)_2$, und außerdem ein *Diterpilen*, welches bei 205 bis 215° destillirt, die Dichte 0,9446 und $[\alpha]_D = -14^{\circ}15'$ besitzt. Wenn man die oben erwähnte Mischung von Terpentinöl und Ameisensäure im Rohr auf 100° 12 Stunden lang erhitzt, so wird fast ausschließlich *inactives Diterpilen*, $C_{20}H_{32}$, gebildet, welches bei 205 bis 215° (4 cm Druck) destillirt, die Dichte 0,9404 bei 0° besitzt und eine zähe, schwach gelbliche Flüssigkeit bildet.

Derselbe¹⁾ berichtete über die *Wirkung der Säuren und Anhydride auf Terpenole*; die Versuche wurden mit zwei Terpenolen (das eine war aus *Kautschinacetat*, das andere aus List's Terpinol dargestellt) angestellt; diese Terpenole wurden mit äquivalenten Mengen von krystallisirbarer Ameisensäure oder Eisessig in Reaction gebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur liefs sich im Laufe von zwei Monaten von der Ameisensäure nur $\frac{1}{5}$ ätherificiren und bei längerem Stehen schien die umgekehrte Reaction einzutreten; arbeitete Er bei 100°, so wurde das Terpenol in Wasser und *Terpilen* zersetzt, welches sich partiell polymerisirte. Von Essigsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur in $4\frac{1}{2}$ Monaten nur $\frac{1}{50}$, indess bei 150° in 48 Stunden ungefähr $\frac{1}{20}$ der Säure ätherificirt. Wendet man dagegen *Essigsäureanhydrid* an und erhitzt während 24 Stunden auf 100° im

¹⁾ Compt. rend. 106, 1170.

Rohre, so wird das *Terpilenol* vollständig in *Acetat* überführt, das letztere ist durch Verseifung mit alkoholischem Kali bei 100° wieder in *Terpilenol* zu verwandeln. Bei der *Oxydation des Terpilenols* mit Chromsäurelösung entsteht weder Aldehyd noch Keton, sondern es wird unter Bildung von *Essigsäure* und *Terpin* zer setzt; die *Terpilenole* besitzen demnach mehrere Eigenschaften der tertiären Alkohole.

Derselbe ¹⁾ untersuchte sodann die Einwirkung von krystallisirbarer *Ameisensäure auf Citren*, welche anders verläuft, als die Einwirkung auf Camphen. Das angewandte Citren destillirte bei 175 bis 178°; $[\alpha]_D$ war +93°. Wenn 2 Thle. Citren und 1 Thl. Ameisensäure unter häufigem Umschütteln drei Monate lang in Berührung waren, so erhielt Er kein homogenes Product; die untere Schicht war braun gefärbte Ameisensäure, die obere eine zähe Flüssigkeit; nach dem Waschen mit Wasser wurde diese fractionirt. Sie lieferte zwei Fractionen, von denen die bei 178° übergehende citrenartigen Geruch besaß, auf das polarisirte Licht nicht einwirkte, von trockener Salzsäure nicht angegriffen wurde und deren spec. Gewicht 0,8679 bei 0° war; diese Fraction besteht demnach aus beinahe reinem *Cymol*. Die zweite Fraction destillirt gegen 212° (4 cm Druck), bildet eine zähe, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, riecht dem Copuivabalsam ähnlich, wirkt nicht auf das polarisirte Licht ein und hat die Dichte 0,9404 bei 0°; seine Formel ist wahrscheinlich $C_{20}H_{32}$ (nach der Dampfdichtebestimmung), jedenfalls $n. C_{10}H_{16}$; an der Luft wird diese Verbindung schnell verharzt; bei Gegenwart von Aether liefert sie mit trockenem Chlorwasserstoff eine beinahe teigartige Substanz, welche beim Erhitzen leicht schmilzt, wobei ein wenig Chlorwasserstoff entwickelt wird, und deren Formel wahrscheinlich $C_{20}H_{32}HCl$ ist. Beim Erhitzen von Ameisensäure und Citren im Rohre auf 100° entstehen dieselben Producte. Während also Camphen mit Ameisensäure leicht ein Formiat liefert, wird Citren, welches zweiwerthig ist, durch Ameisensäure polymerisirt. Für den oben erwähnten Körper $C_{20}H_{32}$ schlägt Lafont den Namen *Diterpilen* vor.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 49, 17.

Außer Cymol und Diterpilen entstand ein unter 4 cm Druck über 225° destillirender, harzartiger Körper.

Derselbe¹⁾ hat eine ausführliche Darstellung seiner Untersuchungen über *Terpene* und Derivate gegeben. Die Resultate sind früher²⁾ und oben mitgeteilt worden. Als allgemeines Resultat kann angeführt werden: 1) bei der Einwirkung von *Essigsäure* oder *Ameisensäure* auf verschiedene *Kohlenwasserstoffe*, $C_{10}H_{16}$, entsteht eine Reihe von Verbindungen, welche in der Regel 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Terpen enthalten; 2) wenn ein Terpeninöl, das mit trockenem Chlorwasserstoff ein Monochlorhydrat liefert, für die Reaction angewandt wird, tritt immer Umwandlung in ein *Terpilen* ein, welches mit Chlorwasserstoff ein Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, giebt, und diese Umwandlung ist von einer Vergrößerung des optischen Drehungsvermögens begleitet; 3) die mit activem *Camphen* gebildeten Aether haben das umgekehrte Drehungsvermögen der ursprünglichen Verbindungen; 4) mit den *Terpenolen* liefert Essigsäure und Ameisensäure bei 100 und 150° langsam Aetherarten; die Aetherification wird mit Essigsäure vollständig; da die Terpenole mit Chromsäure weder Aldehyde noch Ketone liefern, werden sie als tertiäre Alkohole betrachtet. Die erwähnten Aetherarten zeigen gegenüber der Wärme verschiedene Stabilität; die Formiate sind weniger stabil als die entsprechenden Acetate; die *Camphenäther* sind stabiler als die *Terpenäther*, die dieselbe Säure enthalten. Die verschiedenen Acetate des *Terpens* zeigen Differenzen sowohl bei der Saponification mit Wasser als bei der Zersetzung durch Hitze. Diese Resultate zeigen, daß die Isomerie dieser Verbindungen sich nicht allein durch das optische Drehungsvermögen kund giebt.

G. Bouchardat und J. Lafont³⁾ berichteten über die Umwandlung von *Terpilen* in *Menthen*. Wird 1 Thl. *Terpin*, $C_{10}H_{16} \cdot 2H_2O$, mit 20 Thln. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 100° behandelt, so entsteht die Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot HJ$ nach der

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 15, 145. — ²⁾ JB. f. 1887, 723. — ³⁾ Compt. rend. 107, 916.

Gleichung $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ + HJ = C_{10}H_{15} \cdot HJ + J_2$. Wird das so erhaltene ölige Product mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat behandelt und dann mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches bei der Destillation in *Diterpilen*, $C_{20}H_{32}$, und ein *Menthen*, $C_{10}H_{18}$, zerfällt. Die erstgenannte Verbindung siedet unter 3 mm Druck bei 210 bis 225°, das *Menthen* unter gewöhnlichem Druck bei 167 bis 170°. Letzteres hat das spec. Gewicht 0,837 bei 0°; mit gesättigter Salzsäure 10 Stunden lang auf 100° erhitzt, bildet es die Verbindung $C_{10}H_{19}Cl$, welche unter 3 mm Druck zwischen 105 bis 110° unzersetzt destillirt, während sie unter gewöhnlichem Druck bei der Destillation zersetzt wird. Dieses Chlorid stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Oppenheim¹⁾ dargestellten *Menthylchlorid* überein und wird durch Alkali in $C_{10}H_{18}$ zurückverwandelt; dieses *Menthen* ist daher mit Oppenheim's¹⁾ *Menthen* isomer oder identisch.

H. Bäckström²⁾ hat α - und β -Amyrilen³⁾ krystallographisch untersucht; diese beiden Körper der Terpenreihe von der Formel $C_{30}H_{48}$ sind rhombisch, die α -Verbindung mit ausgezeichneter sphenoidisch-hemiëdrischer Entwicklung und den Axenelementen 0,66733 : 1 : 0,40489, die β -Verbindung vermuthlich ebenfalls sphenoidisch-hemiëdrisch mit den Elementen 0,91655 : 1 : 0,54032. Beide Verbindungen sind in Lösung stark rechtsdrehend und stimmen überhaupt in den optischen Eigenschaften nahe überein. α -Amyrilen schmilzt bei 134 bis 135°, β -Amyrilen bei 175 bis 178°.

F. Reverdin und E. Nölting⁴⁾ haben die *Constitution des Naphtalins und seiner Derivate* in einer „Monographie über Naphtalinderivate“ eingehend dargestellt. Die Naphtalinderivate sind sehr übersichtlich in synoptischen Tafeln gruppirt.

H. Erdmann⁵⁾ hat die *Constitution der isomeren Naphtalinderivate* untersucht. Er bespricht erstens die α - α -disubstituirten Verbindungen; um die Constitution der disubstituirten Verbindungen festzustellen, wird in den Naphtylaminsulfosäuren einmal

1) JB. f. 1861, 683 f. — 2) Zeitschr. Kryst. 14, 545. — 3) JB. f. 1887, 1297 f. — 4) Arch. ph. nat. [9] 19, 187. — 5) Ann. Chem. 247, 306; vgl. Reverdin und Nölting: Sur la constitution de la naphtaline; Mühlhausen 1888; dieser JB., oben.

die Sulfogruppe, das andere Mal Amid eliminirt; so gelangt man entweder zu α - oder β -Naphthylamin, zu α - oder β -Naphtalinsulfosäure. Die 14 theoretisch möglichen Naphthylaminsulfosäuren werden ferner in vier Gruppen zusammengefaßt: 3 α - α -, 3 β - β -, 4 α - β - und 4 β - α -Naphthylaminsulfosäuren, innerhalb welcher die Constitution durch Analyse und Synthese weiter ermittelt werden muß; diese Sulfosäuren werden in Dichlornaphtaline verwandelt und die Stellung der Constitution wird dann aus der Oxydation dieser Verbindungen zu Phthalsäure, resp. gechlorter Phthalsäure bestimmt, indem vorausgesetzt wird, daß molekulare Umlagerungen bei den benutzten Reactionen nicht stattfinden, welche Voraussetzung in dem Verhalten der erwähnten Derivate begründet ist. — Von den drei theoretisch möglichen α - α -Mononitronaphtalinsulfosäuren ist nur die 1,5-Verbindung bekannt und zuerst von Laurent¹⁾ dargestellt; zur Darstellung dieser Säure verfuhr Erdmann in der Weise, daß 260 g rauchende Schwefelsäure (20 Proc. Anhydrid enthaltend) nach Abkühlen mit Eis und Zusatz von der auf Verwandlung des Anhydrids in Schwefelsäurechlorhydrin berechneten Menge geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz, mit der berechneten Menge (100 g) α -Naphtalin unter Umschütteln langsam versetzt wurden; nach 12stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade im Kolben mit Steigrohr erhitzt, bis durch Wasser kein Nitronaphtalin mehr auszuschcheiden war; das Reactionsproduct liefert beim Versetzen mit wenig Wasser und heißem Filtriren die krystallisirte Säure (vgl. Cleve²⁾). — Piria's Naphtionsäure³⁾ ist 1-4-Naphthylaminsulfosäure; sie entsteht auch beim Erwärmen von 1 Thl. α -Naphthylamin mit 3 bis 5 Thln. englischer Schwefelsäure und beim Erhitzen von Naphthylaminsulfat (vgl. Witt⁴⁾). Zu der Reaction dieser Säure mit Eisenchlorid bemerkt Erdmann, daß ein oder einige Tropfen des Eisensalzes in der Lösung des Natriumnaphthionats eine hell lehmfarbige Fällung hervorrufen, welche beim Kochen sich nicht verändert; mit überschüssigem Eisenchlorid erhält man in der

¹⁾ JB. f. 1850, 497, 508. — ²⁾ Cleve, JB. f. 1875, 648; f. 1876, 414, 415, 674, 676. — ³⁾ JB. f. 1850, 501. — ⁴⁾ JB. f. 1886, 1580 f.

Hitze, wie Witt (l. c.) die Reaction beschreibt, eine dunkelbraune Flüssigkeit. 1-5-Naphtylaminsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure) entsteht, auſser der erwähnten Naphtionsäure, als Hauptproduct, wenn man das α -Naphtylaminchlorhydrat in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt; sie löſt sich von der Naphtionsäure durch die Löslichkeit ihres Natriumsalzes in Alkohol trennen. Sie ist von Laurent entdeckt und von Cleve¹⁾ ausführlich untersucht; Erdmann stellte die Säure durch Reduction des aus α -Nitronaphtalin und chlorhydrinhaltiger Schwefelsäure erhaltenen, in Wasser gelösten Reactionsproductes mit Zink und Schwefelsäure dar; das Silbersalz dieser Säure, $C_{10}H_7NSO_3Ag$, wurde als eine krystallisirbare, wohl charakterisirte und leidlich beständige Verbindung aus dem Natriumsalz und Silbernitrat erhalten (vgl. Witt, der kein Silbersalz erhalten konnte). Diese 1-5-Naphtylaminsulfosäure ist sowohl mit Witt's (l. c.) Naphtalidinsulfosäure als mit Schöllkopf's Naphtylaminsulfosäure I. (D. R.-P. 40 571, 23./12. 1885) identisch. 1-8-Naphtylaminsulfosäure wurde aus ihrem technischen, sehr schwer löslichen Natriumsalz durch mehrfaches Auskochen mit Wasser unter Einleiten von Dampf, Filtriren und Fällen der heiß filtrirten Lösung mit Salzsäure erhalten; der Niederschlag wurde in sehr viel Wasser unter Einleiten von Dampf gelöst und die Lösung nach Zusatz von Thierkohle durch Flanell filtrirt, wonach die Säure aus dem Filtrat beim Erkalten in silbergrauen, kleinen Prismen ausfiel. Die wiederholt umkrystallisirte Säure ist rein weiß; sie ist in Eisessig leichter als in Wasser löslich; in heißem Wasser ist ihre Löslichkeit 1:238, in kaltem Wasser (21°) 1:4800. Die kalt gesättigte, wässerige Lösung der freien Säure giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine schön violette Färbung; Goldchlorid wirkt auf ähnliche Weise. Auch die Reactionen des Natriumsalzes mit Metallsalzlösungen sind angegeben. Das Natriumsalz, aus der Säure mit Soda erhalten, krystallisirt in Tafeln oder Blättern; 26,7 g sind in 1 Liter Wasser bei 100°, 11,3 g bei 24° löslich. Das Kaliumsalz, aus Aetzkali und der Säure erhalten,

¹⁾ A. a. O.

zeigt glänzende Blätter; 149 g sind bei 100° in 1 Liter Wasser, 35,6 g bei 19° löslich. Das *Bleisalz* bildet hübsche Blättchen, das *Silbersalz* federförmige Krystalle. — Die α - α -Naphthylaminsulfosäuren vereinigen sich leicht mit 1 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu charakteristischen, ziemlich losen Verbindungen; 1-4-benzalnaphthylaminsulfosaures Natrium, $C_{17}H_{12}NSO_3Na \cdot H_2O$, wird demgemäÙ aus einer Lösung des Naphthionsalzes (12 g) in warmem Wasser (60 cem) durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd (3 g in dem gleichen Volum Alkohol) nach Erkalten in goldgelben, groÙen Blättern erhalten, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem Alkohol etwas leichter löslich sind und durch Kochen mit Wasser in Benzaldehyd und Naphthionsalz zersetzt werden; die freie Benzolnaphthionsäure scheint sehr unbeständig zu sein. — 1,5-Benzalnaphthylaminsulfosaures Natrium wird, seiner Leichtlöslichkeit in Wasser wegen, am besten in alkoholischer Lösung aus technischem, naphthalidinsulfosaurem Natrium (12 g), 96 procentigem Alkohol (180 g) und Benzaldehyd (3 g) in fast weissen, kugeligen Krystallaggregaten erhalten; seine Zusammensetzung ist $C_{17}H_{12}NSO_3 \cdot 2H_2O$; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es perlmutterglänzende Blättchen; durch siedendes Wasser und durch Salzsäure wird es zersetzt. — Furfurol und andere Aldehyde liefern ähnliche Verbindungen; die Furfurolverbindung krystallisirt in weissen, glänzenden Blättern. — Die Ueberführung der α - α -Naphthylaminsulfosäuren in α -Naphthylamin gelang durch Erhitzen von 20 g des gepulverten Naphthionsalzes mit 180 g Schwefelsäure und 50 cem Wasser unter Einleiten von stark überhitztem Wasserdampf bis auf 180 bis 185°; die klar gewordene Flüssigkeit wurde in Wasser eingetragen und das α -Naphthylamin mit Ammon gefällt. Damit ist es erwiesen, daÙ die erwähnten Säuren Amid in α -Stellung haben. — Die α - α -Naphthylaminsulfosäuren werden glatt azotirt, wenn nur die Flüssigkeit kühl und stark sauer ist, die salpetrige Säure stets im kleinen Ueberschuss gehalten wird und die Amidosäure fein vertheilt ist und nicht zusammenballt. 1-4-Diazonaphthalinsulfosäure, welche früher von Cleve¹⁾ be-

¹⁾ A. a. O.

schrieben worden ist, wurde unter Einhaltung dieser Bedingungen auf näher angegebene Weise aus dem Naphtionsalz als schön gelbes, amorphes oder undeutlich mikrokristallinisches Pulver erhalten. Sie ist gegen Reibung und Stoss recht beständig und verpufft beim Erhitzen unter Hinterlassung einer sehr voluminösen Kohle; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 140° ; mit einer Lösung von α -Naphtol in Natron und ein wenig Ammon giebt die Diazonaphtionsäure eine prächtige, bordeauxrothe Färbung; Phenol liefert damit einen goldgelben Farbstoff, Piperidin unter Stickstoffentwicklung eine noch nicht untersuchte Verbindung, wahrscheinlich ein Piperidin¹⁾, in hellbraunen Nadeln. — 1,5-Diazonaphtalinsulfosäure bildet ein hellgraues, wenig ins Gelbliche spielendes Pulver, welches beim Erhitzen im Rohr meist, ohne sich vorher dunkel zu färben, verpufft; der Zersetzungspunkt wurde bei verschiedenen Präparaten je nach der Art der diazotirten Lösung zu 110 , 119 und 129° gefunden. — 1,8-Diazonaphtalinsulfosäure, aus dem Kaliumsalz mit 10procentiger Nitritlösung und einer mit Eisstückchen verdünnten Mineralsäure dargestellt, krystallisirt in gelben, etwas grünlichen, glänzenden Prismen, die beim Erhitzen nicht verkohlen, sondern unter Stickstoffverlust in Naphtosulton (S. 912) allmählich übergeht, was auch langsam bei gewöhnlicher Temperatur eintritt: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{--SO}_2\text{--O--N=N} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{--SO}_2\text{--O} + \text{N}_2$. Die Säure liefert, wenn sie in stark saurer Suspension in eine mit viel Ammon versetzte α -Naphtolnatriumlösung eingegossen wird, einen krystallisirten Farbstoff, $\text{OH--C}_{10}\text{H}_5\text{--N=N--C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{NH}_4$, in rothen, metallglänzenden Flitterchen, deren wässrige, dunkelrothe Lösung durch das gleiche Volum Chlornatriumlösung vollständig gefällt wird. Durch Natron, Ammoniak oder Natriumcarbonat geht die rothe Farbstofflösung in Orange über, indem basische Salze gebildet werden; starke Säuren füllen den freien, blauvioletten, flockigen Farbstoff $\text{OH--C}_{10}\text{H}_5\text{--N=N--C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$. Diese Diazoverbindungen geben mit Zinnchlorür in saurer Lösung die entsprechenden Phenylhydrazine, mit siedendem Wasser Naphtolsulfonsäuren, mit Phos-

¹⁾ Vgl. Wallach, JB. f. 1896, 1016 ff.

phorpentachlorid Chloride der Chlornaphtalinsulfosäuren, die sodann *Dichlornaphtalin* liefern (mit Ausnahme der Perisäure). — *1,4-Naphtylhydrazinsulfosäure*, $C_{10}H_6(NH-NH_2)-SO_3H$, aus der diazotirten Lösung des Naphtionsalzes mit Zinnchlorür dargestellt, bildet kleine, weisse, büschelförmig vereinigte Nadeln, die etwas in heissem Wasser, leichter in heisser Salzsäure löslich sind und Fehling'sche Lösung sofort reduciren. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(N_2H_3)-SO_3Na \cdot 4H_2O$, zeigt schöne Blättchen, welche bei 80° Krystallwasser abgeben und bei 100° langsam zersetzt werden. — *2,5-Naphtylhydrazinsulfosäure* bildet, analog dargestellt, mikroskopische, hübsch glimmernde, in Wasser etwas leichter als die 1-4-Verbindung lösliche Blättchen; das *Natriumsalz* dieser Säure krystallisirt mit nur $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welche es bei 100° verliert, und bildet weisse, glänzende Nadeln. Die Lösung des Salzes färbt sich mit Benzaldehyd, wie die des 1-4-Salzes, gelb. — *1,8-Naphtylhydrazinsulfosäure* wurde nach dem analogen Verfahren, aber mit besonderer Vorsicht, dargestellt; sie bildet nach Umkrystallisation aus siedendem Wasser seideglänzende, feine, mikroskopische Blättchen; das *Kaliumsalz* ist wasserfrei und bildet wasserlösliche, kurze Nadeln, das in Wasser ausserordentlich schwer lösliche *Natriumsalz* dagegen wasserfreie, gelbe, glänzende, mikroskopische Tafeln. Das *Ammonsalz* ist sehr löslich. — Die Löslichkeitsverhältnisse der Hydrazinsulfosäuren und ihrer Salze sind den der entsprechenden Amidoverbindungen ähnlich, nur sind die ersten schwerer löslich; das *Kalium-* und *Ammonsalz* der 1,8-Säure können zur Erkennung von Natrium in neutralen Lösungen dienen, da das Natriumsalz dabei ausgefällt wird. — Mit Orthodiketonen liefern die Naphtylhydrazinsulfosäuren rothe bis gelbrothe Farbstoffe. Die drei Hydrazinsulfosäuren werden ferner durch Behandlung mit Kupferchlorid in salzsaurer Lösung leicht in α -Naphtalinsulfosäure überführt [vgl. Haller¹⁾], sowie F. Bender und G. Schultz²⁾]; zu der in salzsäurehaltigem Wasser suspendirten Säure wird hierfür die salzsäure Kupferlösung eingetröpfelt, nach beendigter Stickstoffentwicklung abfiltrirt, das Kupfer durch

¹⁾ JB. f. 1886, 903. — ²⁾ In der JB. f. 1886, 1591 angeführten Abhandlung.

Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung nach Abfiltriren des Schwefelkupfers zweimal zur Trockne verdampft: $C_{10}H_6(N_2H_3)SO_3H + 2CuCl_2 = C_{10}H_7SO_3H + Cu_2Cl_2 + 2HCl + N_2$. Die erhaltene *α-Naphtalinsulfosäure* wurde durch das charakteristische Bleisalz und durch Ueberführung in *α-Naphtol* nachgewiesen. — Die *1,5-Naphtylhydrazinsulfosäure* wird durch Kupferchlorid nicht so glatt wie die 1-4-Verbindung zersetzt; es entsteht dabei eine grössere Menge von *1,5-Naphtolsulfosäure*, die von der *α-Naphtalinsulfosäure* schwer zu trennen ist. — *1,8-Naphtylhydrazinsulfosäure* lieferte mit Kupferchlorid ebenfalls *α-Naphtalinsulfosäure*. — *1,4-Naphtolsulfosäure* wurde durch Eintragen von feuchter 1,4-Diazonaphtalinsulfosäure in ein siedendes Gemisch von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 400 g Wasser, so lange die Sulfosäure gelöst wird, erhalten, und aus dem Bleisalz rein dargestellt; sie krystallisirt über Schwefelsäure in durchsichtigen, in Wasser löslichen Tafeln vom Schmelzpunkt 170°; durch verdünnte Salpetersäure geht sie in Dinitronaphtol über; mit Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Goldchlorid, Chlorkalk und Natriumnitrit giebt sie farbige Reactionen, mit Kaliumdichromat wird ferner *Naphtochinon* gebildet. Die *1,4-Naphtolsulfosäure* ist verschieden von der von Schäffer¹⁾ beschriebenen Säure, welche demnach nicht die von Claus und Oehler²⁾ angenommene Constitution besitzt. — *1,5-Naphtolsulfosäure*, analog der vorhergehenden Säure aus Naphtalidinsulfosäure erhalten, bildet eine undeutlich krystallinische, zerfließliche Masse vom Schmelzpunkt 110 bis 120°. — Aus der 1,8-Diazosulfosäure bildet sich nicht in analoger Weise 1-8-Naphtolsulfosäure, sondern deren lactonartiges Anhydrid (vgl. G. Schultz³⁾), der erste Repräsentant einer neuen Körperclasse, welche sich von den *γ-Oxysulfonsäuren* in derselben Weise ableitet, wie die Lactone von den Oxycarbonsäuren: Erdmann schlägt vor, diese Körperclasse *Sultone* zu benennen. *Naphtosulton*, $C_{10}H_6SO_3$, entsteht in fast quantitativer Ausbeute beim Kochen der 1-8-Diazonaphtalinsulfosäure mit Wasser oder Alkohol; rein wird es durch Umkrystallisiren aus Benzol in breiten Pris-

¹⁾ JB. f. 1869, 485. — ²⁾ JB. f. 1882, 1018. — ³⁾ JB. f. 1897, 1895 f.

men erhalten vom Schmelzpunkt 154° ; es ist in Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol ziemlich, in heißem Benzol und Chloroform leicht löslich, destillirt bei über 360° und ist gegenüber Alkalien sehr beständig; doch geht es mit heißen, concentrirten Alkalilösungen allmählich in Lösung, indem 1,8-naphtolsulfosaure Salze gebildet werden. Dasselbe tritt beim Erhitzen von Naphtosulton (3 g) mit Alkohol (10 ccm) und verdünnter Ammonflüssigkeit (5 ccm) während einer halben Stunde auf 130° ein, indem das Ammoniumsalz, $C_{10}H_7(OH)SO_3NH_4$, gebildet wird, welches in Wasser leicht löslich ist und verschiedene, farbige Reactionen liefert. Mit überschüssigem Bleiacetat gefällt, erzeugt die warme Lösung des Salzes das basische Bleisalz, $C_{10}H_6(SO_3)OPb \cdot 3H_2O$, als weißes Pulver, welches bei 80° 3 Mol. Wasser verliert; aus diesem in Wasser suspendirten Salz wird durch Schwefelwasserstoff die freie Säure erhalten. — Die 1-8-Naphtolsulfosäure, $C_{10}H_7SO_3 \cdot H_2O$, ist strahlig krystallinisch, leicht in Wasser löslich, schmeckt herbe, ist gegenüber wassererspaltenden Agentien sehr beständig und schmilzt bei 106 bis 107° ; bei 180° giebt sie unter explosionsartigem Aufkochen ihr Krystallwasser ab; beim Erhitzen im Reagensrohr über freier Flamme entsteht daraus unter Zersetzung Naphtosulton. Das Kaliumsalz, aus Naphtosulton und Aetzkali erhalten, krystallisirt nach Neutralisation mit Salzsäure in wasserlöslichen, chlorkaliumhaltigen Krystallen; das basische Natriumsalz, $(C_{10}H_6SO_3Na_2)_2 \cdot 3H_2O$, aus dem Ammonsalz durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge erhalten, erscheint aus Natronlauge in Aggregaten kleiner Nadelchen, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind und stark alkalisch reagiren. — Die Constitution der α - α -Dichlor-naphtaline ist schon von Atterberg¹⁾ untersucht worden; Dessen Resultate werden von Erdmann bestätigt, der zugleich zeigt, daß das bei 107° schmelzende Dichlornaphtalin die 1-5-Verbindung, dasjenige vom Schmelzpunkt 84° die 1-8-Verbindung ist und nicht umgekehrt. Da die disubstituirten Naphtalinderivate sich größtentheils in Dichloride überführen lassen, so eignet sich die Darstellung der letzteren besonders zur Ermittlung der

¹⁾ JB. f. 1876, 406.

Constitution der Naphtylenverbindungen; die zur directen Ueberführung der Naphtylaminsulfosäuren in Dichlornaphthalin angewandte Methode hat Erdmann früher beschrieben¹⁾. Aus 1,4-Diazonaphthalinsulfosäure läßt sich mittelst Phosphorpentachlorid direct 1,4-Dichlornaphthalin, $C_{10}H_6Cl_2$, erhalten, welches bei 67 bis 68° schmilzt, in Alkohol schwer, in Eisessig leichter und in Aceton sehr leicht löslich ist, in feinen Nadeln sublimirt und auch beim freiwilligen Verdunsten der Eisessig- und Acetonlösung in größeren Nadeln oder Prismen erhalten wird. 1,5-Dichlornaphthalin läßt sich analog erhalten; es krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in kleinen, bei 107° schmelzenden Blättchen und sublimirt in großen, breiten, sehr dünnen Prismen; in dem 20fachen Volum Eisessig gelöst, liefert es nach Zusatz von 1 Vol. 90 procentiger Salpetersäure und Eingießen der Mischung in Wasser das *Mononitroproduct* in glänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 142°; durch Anwendung von unverdünnter Salpetersäure und Erhitzen erhält man die bei 244 bis 246° schmelzende *Dinitroverbindung*. — 1,8-Dichlornaphthalin, vom Schmelzpunkt 84°, wird nicht nach der Methode mittelst Phosphorpentachlorid aus der Diazosulfosäure erhalten; es zeigt sich auch hier, daß die Periverbindungen des Naphtalins eine Ausnahmestellung einnehmen; die Diazosäure (1-8) liefert bei Anwendung der genannten Methode *Chlornaphtosulton*, $C_{10}H_5ClSO_3$, welches sich gegenüber Alkalien ganz analog dem *Naphtosulton* verhält. — Bezüglich der Constitution der α - α -Dioxy-naphthaline ist es wahrscheinlich, daß das α -Naphtohydrochinon ein 1,4-Dioxy-naphthalin ist, da es dem Hydrochinon der Benzolreihe sehr ähnlich ist und ferner das entsprechende α -Naphtochinon (Schmelzpunkt 125°) sich leicht aus 1,4-Naphtolsulfosäure bildet; es gelang ebensowenig Erdmann, wie früher Cleve (l. c.), ein reines Dioxy-naphthalin aus 1,4-Naphtolsulfosäure mit Aetzkali zu erhalten. — 1,5-Dioxy-naphthalin wurde aus 1,5-Naphtolsulfosäure gewonnen; die Umsetzung verläuft glatt in einer viertel Stunde bei 200° (vgl. Bernthsen und Semper)²⁾ und ist beendet, wenn ein heraus-

¹⁾ JB. f. 1887, 757. — ²⁾ JB. f. 1887, 1493 f.

genommenes Pröbchen mit wässriger Diazonaphtionsäure eine schön blaue Färbung liefert; die Schmelze wird in Salzsäure und siedendem Wasser gelöst, wonach Dioxynaphtalin in gelblichen Körnern krystallisirt. — *1,8-Dioxynaphtalin* wurde direct aus Naphtosulton (7 g) durch Schmelzen mit Kalihydrat (30 g) und Wasser (10 ccm) im Silbertiegel, Erhitzen in 15 bis 20 Minuten auf 200 bis 230°, Zersetzung der erhaltenen Schmelze mit 160 ccm 13 procentiger Salzsäure, Eingießen in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, Erhitzen und Filtriren der Lösung in weissen, bei 140° schmelzenden Nadeln erhalten, welche sich an der Luft etwas grau färben. Es ist in Wasser und Ligroin schwer, in Aether, Benzol und Toluol leicht löslich, krystallisirt aus Toluol-Ligroin in Drusen, die aus grossen Blättern bestehen und bei 137 bis 138° schmelzen, besitzt beissenden Geschmack und reizt zum Niesen. Die wässrige Lösung giebt mit Diazonaphtionsäure, Eisenchlorid u. m. a. farbige Reactionen. *1,8-Dioxynaphtalinacetat*, $C_{10}H_6(O-C_2H_3O)_2$, durch Erhitzen von Dioxynaphtalin mit überschüssigem Acetylchlorid während einer halben Stunde im Wasserbade, Lösen des Productes in Toluol, Füllen der Verunreinigungen mit Ligroin und Erkalten des Filtrats erhalten, bildet ein bei 145 bis 147° schmelzendes Krystallpulver; aus seiner siedenden, alkoholischen Lösung wird es durch Füllen mit 2 Vol. Wasser in weissen, silberglänzenden, bei 147 bis 148° schmelzenden Blättchen gewonnen. — Von den α - α -*Dinitronaphtalinen* ist die 1,4-Verbindung nicht bekannt; dagegen ist das *1,4-Nitronaphtylamin* früher untersucht¹⁾. — Ueber die Constitution der *Naphtylendiamine* giebt namentlich ihre Synthese aus den Dioxynaphtalinen durch Erhitzen mit Ammon und ihre Umwandlung in Dichlornaphtaline nach Sandmeyer's²⁾ Methode sicheren Aufschluss. *1,5-Diamidonaphtalin* wurde aus 1,5-Dinitronaphtalin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in näher angegebener Weise erhalten; das *Chlorhydrat* bildet eine flockige, weisse, in Wasser lösliche Masse, deren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure das Sulfat in glänzenden, häufig gegabelten Nadeln, und mit

¹⁾ JB. f. 1886, 677. — ²⁾ JB. f. 1884, 467.

Ammon die freie Base in feinen, weissen Nadelchen liefert [vgl. Aguiar¹⁾, Ewer und Pick²⁾ (Patent)]. Aus dem Diamidonaphtalin (1,5) konnte Aguiar (l. c.) keine Diazoverbindung erhalten; eine solche lässt sich jedoch glatt bereiten³⁾, wenn man in eiskalter, sehr stark saurer Lösung arbeitet, wie auch Erdmann näher angiebt; das Product liess sich in 1,5-Dichlornaphtalin überführen. 1,8-Diamidonaphtalin wurde aus reinem 1,8-Dinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 169 bis 170° durch Reduction erhalten; dieselbe verläuft hier viel heftiger als bei der isomeren Verbindung. Diese Amidoverbindung und ihre Salze sind früher von Aguiar⁴⁾ beschrieben; dieselbe Base entsteht aus Dioxynaphtalin (1,8) mit Ammon durch Erhitzen im Rohr; der Rohrinhalt liefert nach Verdünnen mit Wasser, Extraction mit Aether, Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorealcium, Abfiltriren und Versetzen des Filtrats mit ätherischer Schwefelsäurelösung 1,8-Naphtylendiaminsulfat, $C_{10}H_{12}N_2SO_4$, welches nach dem Umkrystallisiren hellrothe Warzen bildet. Die concentrirte Lösung des reinen Sulfats liefert in der Kälte mit Ammon oder Natron versetzt, die krystallisirte Base, die anfangs als Oel ausgefällt wird; die wässerig-alkoholische Lösung scheidet im Vacuum über Schwefelsäure die Base in schönen, centimeterlangen, spröden, weissen, bei 67° schmelzenden Nadeln aus. Das Sulfat in kalt gesättigter Lösung liefert mit einigen Tropfen Natriumnitratlösung einen Brei von rothen Kryställchen, welche sich aus Benzol umkrystallisiren lassen, die Formel $C_{10}H_7N_3$ besitzen und nichts (vgl. Aguiar) mit den eigentlichen Diazoverbindungen zu thun haben; es scheint hier ein Naphtylendiazoimid, $C_{10}H_6-N=N-NH$, vorzuliegen. 1,8-Naphtylendiamin lässt sich nur äusserst schwierig diazotiren und ist seine Tetrazoverbindung ausserordentlich zersetzlich; die Azoverbindung liess sich in 1,8-Dichlornaphtalin überführen, doch war die Ausbeute an dieser Verbindung nur eine geringe.

1) JB. f. 1874, 702. — 2) P. A. Nr. 50595, E. 2093. III; vgl. Lange, Chemikerzeit. 1888, 850. — 3) D. R.-P. Nr. 39954, 9./11. 1886. — 4) A. a. O.

Derselbe und R. Kirchhoff¹⁾ haben *disubstituirte Naphtaline* aus den isomeren *Monochlorphenylparaconsäuren* dargestellt. In der gleichen Weise, wie *α-Naphtol* aus der Phenylparaconsäure durch Destillation entsteht²⁾, erhielten Sie aus drei Chlorphenylparaconsäuren, welche durch Condensation der drei isomeren Chlorbenzaldehyde mit Bernsteinsäure erhalten waren, bei der Destillation drei *Monochlor-α-naphtole*, welche mit Phosphorpentachlorid drei Dichlornaphtaline lieferten. Die Constitution der erhaltenen Verbindungen ist nach ihrer Entstehungsweise klar; nur die *m-Chlorphenylparaconsäure* kann theoretisch zwei verschiedene Chlornaphtole liefern: 3-Chlor-8-naphtol oder 1-Chlor-8-naphtol; nur ein Chlornaphtol wurde erhalten, welches die Constitution 3-8- besitzt, da das zugehörige Dichlornaphtalin von der Periverbindung verschieden ist und sich aus *β-Naphtalinsulfosäure* erhalten läßt. — Von den *Monochlorbenzaldehyden* wurden die *o*- und *p*-Verbindungen aus *o*- und *p*-*Toluidin* dargestellt, indem diese nach Sandmeyer³⁾ in Chlortoluole, letztere, durch Einleiten von Chlor in der Siedehitze, in Chlorbenzalchloride überführt und diese unter Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure⁴⁾ behandelt wurde. Der *o*- sowie *p*-*Monochlorbenzaldehyd* siedete bei 213 bis 214°; der *m*-*Monochlorbenzaldehyd*, aus *m*-*Amidobenzaldehyd* nach Sandmeyer erhalten, bei 210 bis 211°. Die *Chlorphenylparaconsäuren* wurden durch Erhitzen von molekularen Mengen von Chlorbenzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und frisch geschmolzenem Kaliumacetat während sechs Stunden auf 120° erhalten, nachdem die Reaction bei 140° eingeleitet war; man treibt dann Chlorbenzaldehyd und Essigsäure mit Wasserdampf ab, verdünnt den Rückstand stark mit Wasser, filtrirt und scheidet aus dem Filtrat die *Chlorphenylparaconsäure* mit Salzsäure aus; die Säure wird nach Jayne's⁵⁾ und Erdmann's⁶⁾ Verfahren gereinigt. *o*-*Monochlorphenylparaconsäure*, $(C_{11}H_7ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$, zeigt, aus heißem Wasser krystallisirt, feine Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 146 bis 147°; 1,4 Thle. lösen sich in 100 Thlu. Wasser bei 100°. Sie bildet ein in heißem

¹⁾ Ann. Chem. 247, 366. — ²⁾ JB. f. 1885, 1278. — ³⁾ JB. f. 1881, 467. — ⁴⁾ Anschütz, JB. f. 1884, 474. — ⁵⁾ JB. f. 1882, 958. — ⁶⁾ JB. f. 1885, 1545.

Wasser lösliches Silbersalz und ein in kleinen Prismen krystallisirendes Barytsalz. *p*-Monochlorphenylparaconsäure, $(C_{11}H_7ClO)_2 \cdot H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, flockigen, weissen Massen vom Schmelzpunkt 119 bis 120°; 1 Thl. wird in 100 Thln. Wasser bei 100° und 500 Thln. Wasser bei 16° gelöst. *m*-Monochlorphenylparaconsäure krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in wasserhellen, bei 160 bis 161° schmelzenden Prismen; 1 Thl. ist in ca. 100 Thln. Wasser löslich. — 4,8-Monochlornaphtol, $C_{10}H_7ClO$, wurde durch rasche Destillation der *o*-Chlorphenylparaconsäure gewonnen; das alkalisch gemachte, mit Wasser stark verdünnte, unreine Destillat wurde durch ein mehrfach gelegtes nasses Filter filtrirt, und die klare, alkalische Lösung dann mit Kohlensäure übersättigt, wobei das Chlornaphtol in feinen, schwach gefärbten, voluminösen Nadelchen ausfällt; 30 g rohe *o*-Monochlorphenylparaconsäure lieferten 8 g Chlornaphtol, welches in Wasser schwer, in Schwefelkohlenstoff leichter löslich ist; aus dem letztgenannten Lösungsmittel wird es in gelblichen Blättchen von dem Schmelzpunkt 131,5° erhalten; es besitzt einen charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack, giebt mit Diazonaphtalinsulfosäure in alkalischer Lösung dieselbe Färbung wie α -Naphtol und mit Eisenchlorid eine gelblich-weiße Fällung. Mit Acetylchlorid entsteht daraus beim Kochen Monochlornaphtylacetat, $C_{10}H_6Cl-O-COCH_3$, blätterige, weiße, in Alkohol lösliche, bei 53° schmelzende Krystalle. Mit der molekularen Menge Pikrinsäure entsteht, wenn beide in Chloroformlösung angewandt werden, eine blutrothe Flüssigkeit, die sogleich zu einem aus feinen, orangefarbenen Nadelchen bestehenden Krystallbrei von dem Pikrat, $C_{10}H_6Cl \cdot OH \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, erstarrt; Schmelzpunkt des Pikrats 160°. — 2,8-Monochlornaphtol, durch Destillation von *p*-Chlorphenylparaconsäure erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, dünnen, weissen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in kleinen, feinen, schwach bräunlich gefärbten, bei 123° schmelzenden Nadelchen, riecht schwach jodoformartig, schmeckt brennend und giebt mit Diazonaphtalinsulfosäure eine Reaction, wie die 4-8-Verbindung; die gelbweiße Fällung mit Eisenchlorid wird bald violett. Das Acetat der 2,8-Verbin-

ung wurde nur als Oel erhalten; das *Pikrat* bildet orangerothe, seideglänzende Nadeln von dem Schmelzpunkt 139°. Mit Chlorcalciumammoniak im Rohre auf 260° mehrere Stunden erhitzt, geht das 2-Chlor-8-naphtol zum Theil in 2,8-Monochlornaphtylamin, $C_{10}H_7Cl-NH_2$, über, dessen Chlorhydrat feine Blättchen bildet, welche bei 235 bis 239° schmelzen und mit Platinchlorid ein nadelförmiges Doppelsalz geben; die freie Base riecht stark nach Naphtylamin, sie wurde nicht fest erhalten und fluorescirte in ätherischer Lösung schön blauviolett. 3,8-Monochlornaphtol, aus *m*-Monochlorphenylparaconsäure durch Destillation in geringer Menge gewonnen, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in langen, weissen, bei 94° schmelzenden Prismen, die am Lichte bald grauiolett werden; ihr gelblicher Eisenchloridniederschlag wird bald grauiolett und braun. Das entsprechende *Acetat*, $C_{10}H_7Cl-O-COCH_3$, wurde aus Chlornaphtol und Essigsäureanhydrid durch Kochen bereitet und nach Reinigung aus Alkohol-Aether in farblosen, bei 47° schmelzenden, rhombischen Tafeln erhalten; das *Pikrat* bildet feine, gelbrothe, seideglänzende, bei 165° schmelzende Nadeln. — Die *Dichlornaphtaline*, $C_{10}H_6Cl_2$, werden durch Destillation mit Phosphorpentachlorid aus den genannten Chlornaphtolen erhalten; 4,8-Dichlornaphtalin wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, es bildet kleine, bei 107° schmelzende Nadelchen und ist identisch mit dem von Erdmann (S. 914) erwähnten 1-5-Dichlornaphtalin. — 2,8-Dichlornaphtalin lässt sich auch in geringer Menge durch Diazotiren von 2,8-Chlornaphtylamin bei Gegenwart von Cuprochlorid gewinnen, in mikroskopischen Prismen oder, aus Eisessig krystallisirt, kleinen Nadeln, die bei 61,5° schmelzen. 3,8-Dichlornaphtalin krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, seideglänzenden, bei 48° schmelzenden Nadeln.

Tilden und Armstrong¹⁾ berichteten über *isomere Naphtalinderivate*; Sie haben das Verhalten der Chlornaphtalinsulfosäuren beim Erhitzen studirt, um zu bestimmen, wie und auf welchem Wege sie in isomere Formen übergehen. Die vier isomeren Modificationen der β -Naphtylaminsulfosäure wurden

¹⁾ Chem. News 58, 295; über Dichlornaphtalin vgl. JB. f. 1886, 651 ff.; Erdmann und Kirchhoff, diesen JB.: oben.

nach Sandmeyer's Methode¹⁾ in die entsprechenden *Chlornaphtalinsulfosäuren* übergeführt, welche bei Destillation mit Phosphor-pentachlorid die entsprechenden Dichlornaphtaline lieferten:

β -Naphtylamin-sulfosäure	Sulfochloride Schmelzpunkt	Dichlornaphtaline Schmelzpunkt
α (Badische)	129°	63,5° (Θ')
β (Bronner)	109°	135° (ϵ)
γ (Dahl)	70°	48° (η)
δ (Bayer u. Duisberg) . . .	86°	114° (δ)

Während die gewöhnliche ebene Structurformel 10 *isomere Dichlornaphtaline* erklärt, kann eine stereometrische Structurformel, übereinstimmend mit der von Herrmann bei der Benzolformel (S. 831) angewandten Methode construirt werden, welche 16 solcher Derivate voraussetzt; 12 derselben sind bekannt geworden. Von diesen sind die β -, ξ - und γ -Verbindungen die drei möglichen α - α -Derivate; β -Dichlornaphtalin ist die $\alpha^1:\alpha^1$ -Modification, γ ist die 1:4'- und ξ die 1:1'-Modification; zu den β - β -Dichlornaphtalinen gehören δ - und ϵ -Dichlornaphtalin; das letztere ist die symmetrische 2:3'-Modification, das erstere ist das 2:2'-Derivat. Zu den α - β -Dichlornaphtalinen, von welchen vier möglich sind, gehören η -Dichlornaphtalin (1:2') und Θ' -Dichlornaphtalin (1:3'). Θ -Dichlornaphtalin von dem Schmelzpunkt 61,5° ist entweder die 1:2- oder die 1:3-Modification; α -Dichlornaphtalin ist β^1, β^1 -Dichlornaphtalin. α -Dichlornaphtalin ist wahrscheinlich nicht existirend; vielleicht gilt dies auch für die ι -Verbindung; die Darstellungsweisen scheinen für diese Ansicht zu sprechen. — Die Untersuchung der *Dichlornaphtalinsulfosäuren* ergab das Hauptresultat, daß das bei 34° schmelzende *Dichlornaphtalin* zwei, vielleicht drei isomere Sulfosäuren liefert; das *Sulfochlorid* der einen Säure krystallisirt in kleinen, bei 168° schmelzenden Prismen, das *Sulfochlorid* der anderen in dicken Prismen, welche bei 105° schmelzen. Auch die von Widmann²⁾ durch Chlorirung von Naphtalin- α - und - β -sulfochlorid erhaltenen *Dichlornaphtalinsulfosäuren* wurden untersucht; diejenige aus dem β -Sulfochlorid lieferte bei der Hydrolyse β -, die von dem α -Sulfochlorid

¹⁾ JB. f. 1884, 467. — ²⁾ JB. f. 1879, 705 ff.

Θ -Naphtalinsulfochlorid von dem Schmelzpunkt 61,5°. Tilden und Armstrong halten es gegenüber Erdmann und Kirchhoff¹⁾ für wahrscheinlich, daß das Naphtolhydroxyl von der COH-Gruppe des Aldehyds und nicht von der einen Carboxylgruppe der Bernsteinsäure (siehe Erdmann und Kirchhoff, l. c.) derivirt ist; dann wird die η -Verbindung das 1:2'- und die Θ -Verbindung das 1:3-Derivat sein.

J. Guareschi²⁾ berichtet über β -Monochlor- α -bromnaphtalin, $C_{10}H_7ClBr$; diese Verbindung wurde erhalten, indem 40 g β -Monochlornaphtalin vom Schmelzpunkt 58 bis 59° unter Abkühlung mit 13,5 ccm Brom behandelt wurden. Ueberschüssiges Brom wird durch einen Luftstrom ausgetrieben; die Masse erstarrt dann allmählich krystallinisch und schließt ein öliges Product ein. Nach Abgießen und Unkrystallisiren aus Alkohol von 90 Proc. erhält man das β -Chlor- α -bromnaphtalin in farblosen, bei 68 bis 69° schmelzenden Krystallen, welche platte Nadeln oder Blättchen bilden und in platten Nadeln sublimiren; die Krystalle sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und verflüchtigen sich mit Wasserdampf; ihr Siedepunkt ist 275 bis 280° (745 mm). — Durch Ausziehen des zum Abpressen der Verbindung angewandten Papiers mit Aether, Abdampfen des letzteren, Waschen des Rückstandes mit verdünnter Natronlauge, Trocknen und fractionirte Destillation wurde zwischen 280 bis 295° etwas mehr von der oben erwähnten Verbindung erhalten; die höheren Fractionen lieferten nach wiederholten Destillationen eine bei 307 bis 314° (meistens bei 310 bis 314°) siedende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung keine Krystalle lieferte. Diese Flüssigkeit ist β -Monochlorbromnaphtalin, welches farblos, sehr leicht in Aether löslich und mit Wasserdampf destillirbar ist. — Das krystallisirbare β -Chlor- α -bromnaphtalin (5,6 g) lieferte durch Oxydation mit Chromsäure (11 g) und Eisessig (210 ccm, von welchen 110 ccm zur Lösung der Verbindung angewandt wurden) nach $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen im Wasserbade, Verdünnen mit 8 bis 10 Vol.

¹⁾ Dieser JB., S. 917. — ²⁾ Ann. chim. farm. [4] 8, 106; vgl. JB. f. 1887, 758.

Wasser, Filtriren, Verdampfen zur Trockne und Wiederholen dieser Operationen ein Product, welches nach Kochen mit Soda, Filtriren, Eindampfen, Ansäuern mit Schwefelsäure, Extraction mit Aether und Umkrystallisation des von der Aetherlösung erhaltenen Verdunstungsrückstandes aus Chloroform weisse, bei 147 bis 148° schmelzende, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln (1,5 bis 1,8 g) lieferte, welche aus β -Monochlorphthalsäure, $C_6H_3Cl(COOH)_2$, bestehen. Die mit Ammon neutralisirte Lösung der Säure liefert mit Chlorbaryum in der Kälte keinen Niederschlag; erst bei 60 bis 70° scheidet sich das *Baryumsalz* in Blättchen und platten Nadeln aus, welche bei 120 bis 130° getrocknet die Formel $C_6H_3Cl(CO_2)_2Ba$ besitzen. Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, aus welcher die erwähnte Säure extrahirt war, enthielt viel Brom; doch war keine α -Monobromphthalsäure gebildet worden; in einigen Operationen entstand eine geringe Menge einer bei 174 bis 175° schmelzenden, bromhaltigen Säure, deren Calciumsalz in Wasser wenig löslich war. Die Untersuchungen zeigen, dass das bei 68 bis 69° schmelzende β -Chlorbromnaphthalin das Chlor in einem, das Brom in einem anderen Kern enthält und daher β -Monochlor- α -bromnaphthalin ist. Der bromhaltige Kern wird hier, ebenso wie bei dem bei 67° schmelzenden α -Chlorid- α -bromnaphthalin¹⁾, leichter oxydirt.

F. Quincke²⁾ untersuchte *Reactionsproducte des Acenaphtens* mit Salpetersäure und einige Derivate derselben. Zur Nitrirung wurde Acenaphten (80 g) in Eisessig (1 kg) gelöst und die erkaltete Lösung in abgerauchte Salpetersäure (50 cem) langsam eingegossen; alsbald wurden gelbe Krystalle (40 g), später, durch Abgießen der Lösung in kaltes Wasser, ein hellgelber Niederschlag (80 g) gewonnen. Mit Ligroin liess sich aus beiden Producten *Mononitrouacenaphten*, $C_{10}H_5(NO_2)(CH_2)_2$ ³⁾ (50 g), ausziehen, welches bei 101 bis 102° schmilzt, in gelben, strahlenförmig erstarrenden Tröpfchen destillirt und durch Kochen mit Salpetersäure (spec.

¹⁾ Vgl. JB. f. 1887, 758. — ²⁾ Ber. 1888, 1454; vgl. Bamberger und Philip, JB. f. 1887, 734; Bamberger und Lodter, JB. f. 1887, 702; Graebe, JB. f. 1887, 786; Quincke, JB. f. 1887, 796. — ³⁾ Jandrier, JB. f. 1887, 777.

Gewicht 1,2) Nitro- γ -naphtochinon und Nitronaphtalsäure liefert. *Dinitroacenaphten*, $C_{12}H_8(NO_2)_2$, wurde aus dem vom Lignoïn ungelösten Product durch Krystallisation aus Eisessig oder Alkohol oder aus Toluol in gelben, gegen 206° unter Verkohlungs schmelzenden Nadeln erhalten; es scheint mit einer von Berthelot dargestellten Nitroverbindung identisch zu sein. — Durch Reduction der Mononitroverbindung mit Zinn und Salzsäure im Wasserbade, Zusatz von Alkali und Destillation mit Wasserdampf wurde *Monoamidoacenaphten*, $C_{12}H_9NH_2$, erhalten, welches von etwas rückgebildetem Acenaphten durch Lösen in Salzsäure, Abtreiben des Acenaphtens mit Wasserdampf und Fällen mit Kali gereinigt wurde. Es bildet bei 108° schmelzende Nadeln, die mit Chloroform und alkoholischem Kali Isonitrilreaction zeigen. Die Salze sind meistens schwer löslich. Das *Pikrat* bildet gelbe Nadeln, die sich leicht bräunen; das Chlorhydrat, aus salzsaurer Lösung durch concentrirte Salzsäure gefällt, feine, nadelförmige, nicht rein weiße Nadeln; das *Platindoppelsalz* röthlichgelbe Nadeln. Das *Zinndoppelsalz*, $C_{12}H_9(NH_2) \cdot HCl \cdot SnCl_2$, welches bei der Darstellung des Amins entsteht, bildet braunrothe, prismatische Krystalle. Die *Monoacetylverbindung*, aus dem Amin durch Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid, Waschen mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol dargestellt, zeigt dunkelgelbe Blättchen vom Schmelzp. 176° . Die *Diacetylverbindung* $C_{12}H_9N(C_2H_5O)_2$ entsteht *allein* aus dem Amin mit Essigsäureanhydrid; sie bildet nach der Krystallisation aus Alkohol hellbraune, bei 122° schmelzende Flitter. Die *Monobenzoylverbindung*, aus dem Amin und Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid erhalten, bildet seidenglänzende, schwach gelbliche Nadeln, die bei 210° schmelzen. Der *Thioharnstoff*, $CS(C_{12}H_9NH_2)_2$, wurde aus dem Amin durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren aus Toluol als feine, asbestartige, schwach gelb oder violett gefärbte, bei 192° schmelzende Nadeln gewonnen; mit Anilin gekocht, giebt er Diphenylsulfoharnstoff und Monoamidoacenaphten. Das *Senföl*, $C_{12}H_9NCS$, wurde durch Kochen des Amins mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali und Umkrystallisation aus Alkohol als braune, bei 96° schmelzende, glänzende Blättchen erhalten.

Diamidoucenaphten, $C_{12}H_8(NH_2)_2$, wird durch Reduction des Dinitronaphtens mit Zinn und Salzsäure oder mit gewöhnlichem Phosphor und Jodwasserstoffsäure im Rohre bei 100° als Salze bereitet; doch verringert sich die Ausbeute bei der Weiterverarbeitung sehr, und die mit Alkali gefüllten weißen Nadelchen des Amins zersetzen sich sogleich, während sie abfiltrirt werden. Das *pikrinsaure Salz* bildet unbeständige, gelbe Nadeln; das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, war schwach bräunlich und lieferte mit *Platinchlorid* hellgelbe Krystalle, die bald zersetzt wurden. Das *Jodhydrat* färbt sich rasch braun und violett an der Luft. Mit Oxydationsmitteln, am besten mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 (600 cem), lieferte das Mononitroacenaphten oder besser das Acenaphten (30 g) beim Kochen am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Gasentwicklung *Mononitronaphtalsäure*, $C_{10}H_7(NO_2)(COOH)_2$, welche sich mittelst Natronlauge oder Baryumcarbonat ausziehen läßt, neben *Mononitro- γ -naphtochinon*, $C_{10}H_7O_2(NO_2)$. Die Nitronaphtalsäure wird aus der Natronlösung durch Salzsäure gefällt; sie bildet feine, gelbe, in Aether, Alkohol und Ligroin kaum, in Eisessig bei stärkerem Kochen leicht lösliche Nadeln, die sich bei 140 bis 150° zersetzen, indem sie dann theilweise den Schmelzpunkt des *Anhydrids*, 220° , zeigen, welches sublimirt. Die Salze sind leicht löslich; das *Silbersalz* bildet gelbe Nadeln, das *Baryumsalz* rothbraune, das *Calciumsalz* gelbe Blättchen und das *Ammonsalz* gelbe Nadeln; die beiden letzteren enthalten 1 Mol. Wasser. — Das *Mononitro- γ -naphtochinon* bildet gelbrothe, in Alkohol und Eisessig lösliche Nadeln, die bei 208° schmelzen. Es gelang nicht, durch Reduction ein analysirbares Hydrochinon zu isoliren; dagegen wurde durch Stehen mit Anilin *Mononitro- γ -naphtochinonanilid*, $(C_6H_5NH)C_{10}H_7(NO_2)O_2$, gebildet und aus der abfiltrirten Lösung durch Salzsäure in rothbraunen, in Eisessig löslichen Flocken gefällt; aus der Eisessiglösung wurden durch Füllen mit Wasser dunkelviolette Nadelchen gewonnen, die bei 128° unter Zersetzung schmolzen. Aus dem Nitrochinon entstehen durch Kochen mit weingeistigem Diphenylamin und Füllen mit Salzsäure grüne Flocken der *Diphenylaminverbindung*.

$(C_{12}H_{10}N)C_{10}H_4(NO_2)O_2$, die in Alkohol, Eisessig und Ligroin, weniger in Aether löslich sind und unter 80° sich zersetzen.

L. Lucas¹⁾ hat gefunden, daß höher substituirt *Anthracenhydrüre*, als die seinerzeit von Gräbe und Liebermann²⁾ erhaltenen, sich durch Vermehrung des Phosphors und Erhöhung der Temperatur bei der Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf Anthracen erhalten lassen. $1\frac{1}{2}$ g reines Anthracen mit $1\frac{1}{2}$ g rothem Phosphor und etwa 8 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,7) 12 Stunden lang auf 250° erhitzt, lieferten nach Abpressen zwischen Filtrirpapier einen in gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslichen weissen Körper, welcher, aus Alkohol oder Aceton umkrystallisirt, farblose Blättchen, bestehend aus einem *Perhydroanthracen*, $C_{14}H_{24}$, lieferte. Diese Verbindung ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 88° , siedet bei circa 270° , ist beständig gegen Brom in Schwefelkohlenstoff und wird von Chromsäure nicht zu Anthrachinon oxydirt, sondern vollständig verbrannt. Erhitzt man nur fünf bis sechs Stunden auf 250° , so erhält man ein Gemenge von einem flüssigen und einem festen *Kohlenwasserstoff*; der erstere tritt in grösster Menge auf. Nach Reinigung und Destillation der flüssigen Theile erhielt Lucas aus dem bei 280 bis 285° übergehenden Antheil schöne, durchsichtige Krystalle, die nach Abpressen und Krystallisation aus Alkohol bei 52 bis 53° schmolzen. Der Kohlenwasserstoff besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{14}H_{20}$; beim Ueberleiten über glühenden Bimsstein liefern diese Kohlenwasserstoffe *Anthracen*; durch Oxydation mittelst Chromsäure liefern sie jedoch kein Anthrachinon.

L. Brugnatelli³⁾ untersuchte das *Pyren*, $C_{10}H_6 \cdot C_6H_4$, krystallographisch, wobei die bisherigen Beobachtungen⁴⁾ vervollständigt wurden. Die Verbindung krystallisirt monoklinisch; $a : b : c = 1,4683 : 1 : 1,7809$; $\beta = 79^\circ 6' 55''$; folgende Formen wurden beobachtet: $c = (001)$; $p = (110)$; $r = (\bar{1}01)$. Winkel:

¹⁾ Ber. 1888, 2510. — ²⁾ JB. f. 1868, 893; f. 1869, 491; f. 1871, 487. — ³⁾ Zeitschr. Kryst. 14, 527 (Ausz.). — ⁴⁾ Vgl. Zeitschr. Kryst. 1884, 9, 91, in den JB. nicht übergegangen.

(001):($\bar{1}10$) = $96^{\circ}10,5'$; (001):($\bar{1}01$) = $57^{\circ}5'$; (110):($\bar{1}10$) = $69^{\circ}29'$; ($\bar{1}10$):($\bar{1}01$) = $65^{\circ}35'$. Durch langsame Verdampfung aus Benzol entstehen säulenförmige Krystalle: (110), (001), durch rasche Abkühlung einer gesättigten Benzollösung tafelige Krystalle, (001), (110), ($\bar{1}01$). Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (001), die optische Axenebene normal zur Symmetrieebene.

H. Sachse¹⁾ beschreibt einige Derivate des Dianthryls²⁾. *Dianthryltetrahydrür*, $C_{24}H_{18}.H_4$, wurde durch Kochen von Dianthryl (2 g) und vierprocentigem Natriumamalgam (150 g) mit Alkohol am Rückflusskühler und Krystallisation des Productes aus Benzol in weissen, prismatischen, bei 248 bis 249° schmelzenden Nadeln erhalten. Die Verbindung riecht beim Sublimiren nach Anthracenhydrür; sie ist in Alkohol schwer löslich und liefert, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° erhitzt, *Anthracendihydrür*, mit dem sie wahrscheinlich analog constituiert ist: $\overline{C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH-CH-C_6H_4-CH_2-C_6H_4}$. Mit Brom giebt sie, in Schwefelkohlenstoff gelöst, *Dibromanthracen*. Das von Gimbel³⁾ untersuchte *Diamidodianthryl* liess sich nicht in ein Anthramin umwandeln, dessen Amidogruppe sich am Mittelkohlenstoff befunden hätte. — *Dinitroanthryl* in siedendem Eisessig lieferte beim tropfenweisen Zusatz von Brom in Eisessig *Dibromdianthryl*, $C_{24}H_{16}Br_2$, welches aus Benzol in lichtempfindlichen, citronengelben Blättchen krystallisirt und weit über 300° schmilzt; diese Reaction spricht für die zweite der von Gimbel (l. c.) für Dinitrodianthryl gegebenen Formeln. *Dichlordianthryl*, $C_{24}H_{16}Cl_2$, durch Erhitzen von Dinitrodianthryl mit Salzsäure (1,19) im Robre auf 180° erhalten, krystallisirt aus Eisessig in goldglänzenden, verfilzten, lichtempfindlichen Nadeln, die ziemlich leicht in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol sich lösen und bei 300° noch nicht schmelzen. — Das Dinitrodianthryl verhält sich demnach gegen Salzsäure wie die gewöhnlichen Nitroverbindungen.

¹⁾ Ber. 1888, 2512; vgl. diesen JB., S. 955. — ²⁾ JB. f. 1885, 1653 (*Dianthranyl*). — ³⁾ JB. f. 1887, 739 f.





JUL 17 1961

